

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

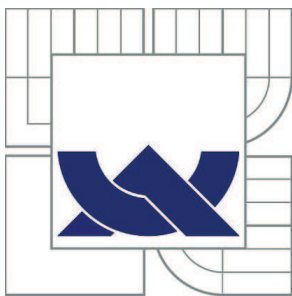
STRUKTURNÍ STABILITA SVAROVÝCH SPOJŮ AUSTENITICKÝCH A  
FERITICKÝCH OCELÍ

DIZERTAČNÍ PRÁCE  
DOCTORAL THESIS

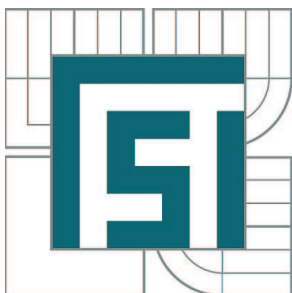
AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Ing. PAVEL ŠOHAJ

BRNO 2014



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ  
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

# STRUKTURNÍ STABILITA SVAROVÝCH SPOJŮ AUSTENITICKÝCH A FERITICKÝCH OCELÍ

MICROSTRUCTURAL STABILITY OF WELD JOINTS OF AUSTENITIC AND FERRITIC STEELS

DIZERTAČNÍ PRÁCE  
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Ing. PAVEL ŠOHAJ

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

prof. Ing. RUDOLF FORET, CSc.

BRNO 2014

## **Abstrakt**

Tato disertační práce shrnuje teoretické a experimentální poznatky z oblasti heterogenních svarových spojů progresivních austenitických a feritických žárovevných ocelí. Ke studiu byly vybrány tyto materiály: stabilizovaná austenitická ocel 316Ti, martenzitická 9-12%Cr ocel P92 a feritická ODS ocel MA 956. Hlavní pozornost byla zaměřena na studium dlouhodobé mikrostrukturní stability v průběhu vysokoteplotní expozice spojů typu austenit/ferit. Literární rozbor kriticky zhodnocuje současný stav poznání v oblasti strukturní stability svarových spojů pokročilých žárovevných ocelí. Praktická část byla realizována ve dvou směrech. Na základě chemického složení byly pomocí software ThermoCalc prováděny výpočty fázových rovnovah pro jednotlivé oceli. Tím byly získány základní představy o fázovém složení a chemickém složení fází v závislosti na teplotě. Souběžně s výpočty byly dlouhodobé vysokoteplotní expozice za různých podmínek podrobeny laboratorní spoj 316Ti/P92 vyrobený odporovým svařením a spoj MA 956/316Ti svařený elektronovým svazkem. Exponované spoje byly podrobeny fázové analýze. Byla sledována zejména stabilita svarového rozhraní. Pozornost byla věnována shodě výpočtu s experimentem ve srovnání s daty publikovanými v literatuře.

Na základě výpočtů, experimentálních výsledků a literárních dat byla diskutována vhodnost použitých kombinací materiálů a formulovány úvahy o chování studovaných svarových spojů v průběhu dlouhodobé vysokoteplotní expozice. Na základě výsledků byla potvrzena předpokládaná míra strukturní stability spoje 316Ti/P92, zatímco v případě spoje MA 956/316Ti bylo zjištěno nestabilní chování.

## **Klíčová slova**

Žárovevná ocel, strukturní stabilita, heterogenní svarový spoj, ThermoCalc, P92, 316Ti, MA 956, svarový spoj elektronovým svazkem

## **Abstract**

This doctoral thesis summarizes the theoretical and experimental knowledge in the field of dissimilar weld joint of progressive austenitic and ferritic creep-resistant steels. The following materials were selected for the presented study: 316Ti stabilized austenitic stainless steel, martensitic 9-12 %Cr steel P92 and ferritic ODS steel MA 956. The main attention was focused on the long-term microstructural stability during high temperature exposure of heterogeneous joints of the austenite / ferrite type. The literature analysis critically evaluates the current state of knowledge in the field of microstructural stability of advanced creep-resistant steels weld joints. The practical experimental part was carried out in two directions. On the basis of the chemical composition phase equilibrium calculations were performed for each steel using the ThermoCalc software, giving the basic concepts about the dependence of the phase composition and the chemical composition of phases on temperature. In parallel with these calculations the laboratory joints 316Ti/P92 made by resistance welding and the MA 956/316Ti electron beam weld joints were prepared, analyzed in as-weld state and further annealed at different temperature conditions. Exposed joints were subjected to microstructure and phase analysis. The stability of the weld interface was mainly observed. Attention was also focused on the agreement between the calculation and experimental data in comparison with data published in the literature.

Based on the calculations, experimental results and published data the suitability of the combination of materials is discussed in the thesis and reasoning about the behavior of studied weld joints during long-term high temperature exposure was formulated. Based on the results the expected degree of microstructural stability of 316Ti/P92 joint was confirmed, while the joints MA 956/316Ti were found to be unstable.

## **Keywords**

Creep-resistant steel, microstructural stability, dissimilar weld joint, ThermoCalc, P92, 316Ti, MA 956, electron beam weld



### **Bibliografická citace**

ŠOHAJ, P. *Strukturní stabilita svarových spojů austenitických a feritických ocelí*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 77 s. Vedoucí disertační práce prof. Ing. Rudolf Foret, CSc..

### **Čestné prohlášení**

Prohlašuji, že tuto disertační práci jsem vytvořil a sepsal sám na základě svých vědomostí, konzultací se školiteli, níže uvedené literatury a s využitím technického vybavení pro tento účel mně propůjčeného.

V Brně dne

Pavel Šohaj

### **Poděkování**

Rád bych tímto poděkoval svému školiteli prof. Ing. Rudolfu Foretovi, CSc. a školiteli specialistovi doc. Ing. Vítu Janovi, Ph.D. za odborné vedení, dohled a cenné rady v celém průběhu doktorského studia. Poděkování zasluhují také všichni Ti, kteří mi byli v průběhu doktorského studia jakkoli nápomocni a jejichž jména zde neuvádím ve snaze nikoho neopomenout, neboť jejich seznam by vystačil na samostatnou publikaci.

Autor dále děkuje laboratořím NETME centra za poskytnutí přístrojového vybavení, a projektům FSI-S-11-25, FSI-J-12-27/1733, FSI-J-11-37, FSI-J-10-51 a GA 106/09/H035 za finanční podporu.

# Obsah

<b>ÚVOD</b>	<b>1</b>
<b>1 PŘEHLED SOUČASNÉHO STAVU POZNÁNÍ</b>	<b>2</b>
<b>1.1 Zvyšování vysokoteplotní odolnosti</b>	<b>2</b>
1.1.1 Zpevnění tuhého roztoku	2
1.1.2 Precipitační zpevnění	3
1.1.3 Disperzní zpevnění	3
1.1.4 Zpevnění hranicemi zrn	3
1.1.5 Stabilita a legování	4
1.1.6 Korozní odolnost žárovevných ocelí	4
1.1.7 Fyzikální vlastnosti žárovevných ocelí	6
1.1.8 Radiační poškozování	10
<b>1.2 Feritické oceli</b>	<b>13</b>
<b>1.3 Martenzitické oceli</b>	<b>13</b>
1.3.1 Nízkolegované oceli	13
1.3.2 9 – 12% Cr oceli	13
1.3.3 RAFM oceli	14
<b>1.4 Austenitické oceli</b>	<b>15</b>
<b>1.5 ODS oceli</b>	<b>16</b>
<b>1.6 Svarové spoje</b>	<b>16</b>
1.6.1 Heterogenní svarové spoje	16
1.6.2 Difúzní bariéry	18
<b>1.7 Výpočtová termodynamika</b>	<b>18</b>
<b>1.8 CALPHAD</b>	<b>19</b>
1.8.1 ThermoCalc	23
<b>1.9 Hodnocení svarových spojů s využitím výpočtové termodynamiky</b>	<b>24</b>
<b>2 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE</b>	<b>26</b>
<b>3 EXPERIMENTÁLNÍ MATERIÁL A POUŽITÉ METODY</b>	<b>27</b>
<b>4 EXPERIMENTÁLNÍ VÝSLEDKY</b>	<b>30</b>
<b>4.1 Základní materiály</b>	<b>30</b>

4.1.1	Ocel 316Ti -----	30
4.1.2	Ocel P92-----	32
4.1.3	Ocel MA 956 -----	34
<b>4.2</b>	<b>Svarové spoje -----</b>	<b>36</b>
4.2.1	Spoj 316Ti/P92-----	36
4.2.2	Spoj MA 956/316Ti -----	44
<b>5</b>	<b>DISKUZE VÝSLEDKŮ -----</b>	<b>58</b>
<b>5.1</b>	<b>Základní materiály -----</b>	<b>58</b>
5.1.1	P92 -----	58
5.1.2	316Ti -----	59
5.1.3	MA 956-----	60
<b>5.2</b>	<b>Svarové spoje -----</b>	<b>61</b>
5.2.1	316Ti/P92-----	61
5.2.2	MA 956/316Ti -----	63
<b>6</b>	<b>ZÁVĚR-----</b>	<b>68</b>
	<b>POUŽITÁ LITERATURA -----</b>	<b>70</b>
	<b>PUBLIKACE AUTORA K TÉMATU DIZERTACE -----</b>	<b>76</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ-----</b>	<b>77</b>

# Úvod

Vysokoteplotní aplikace materiálů mají zásadní význam pro mnoho významných průmyslových odvětví, jako jsou výroba a zpracování materiálů, chemický a energetický průmysl, doprava a letectví. U většiny vysokoteplotních procesů se s rostoucí teplotou zvyšuje jejich účinnost [1]. V případě energetických zařízení jsou v současné době již standardní tzv. Ultra super kritické (USC) parametry páry, tedy teploty min. 625 °C při tlaku min. 30 MPa [2, 3]. Schopnost materiálu pracovat dlouhodobě při vysokých teplotách v daném pracovním prostředí je klíčovým požadavkem, s přímým vlivem na provozní spolehlivost a bezpečnost energetických a petrochemických zařízení [1].

V energetickém průmyslu jsou stále dominantním materiálem žárovevné oceli. Tyto materiály se zpravidla používají ve stavu více či méně vzdáleném od termodynamické rovnováhy. V průběhu vysokoteplotní expozice nastávají vhodné podmínky pro posun materiálu ze stavu nerovnovážného do stavu blízkého rovnováze, tento stav však zpravidla znamená degradaci užitečných vlastností. Znalost rovnovážného stavu napomáhá k predikci dlouhodobé životnosti a spolehlivosti vysokoteplotních komponent.

Výpočtové modelování v současné době představuje standardní nástroj v mnoha oblastech vědy a výzkumu. Výpočtové modelování pomocí software ThermoCalc umožňuje predikovat stav termodynamické rovnováhy konkrétního materiálu. Použití výsledků výpočtů umožňuje výrazně zjednodušit cílený experiment. Při dobré shodě výpočtů s experimentem pak lze s dostatečnou přesností odhadnout chování žárovevných ocelí v průběhu jejich vysokoteplotní expozice.

# 1 Přehled současného stavu poznání

Strojní součásti pracující dlouhodobě za podmínek creepu se nesmí při dané teplotě a napětí nepřipustně deformovat nebo porušit lomem. Creepovou deformaci či porušení může významně urychlit vysokoteplotní oxidace či koroze. Proto musí mít žárovevný materiál v oblasti teplot použití současně dostatečnou odolnost vůči pracovnímu prostředí. Životnost energetických zařízení je řádově několik desítek let [4]. Během této doby však může dojít k negativní změně vlastností materiálu v důsledku nežádoucích změn mikrostruktury. Vysoká míra strukturní stability je tedy dalším důležitým požadavkem na vlastnosti žárovevných materiálů.

## 1.1 Zvyšování vysokoteplotní odolnosti

Základními požadavky při zlepšování vysokoteplotní odolnosti jsou zvýšení meze pevnosti při creepu ( $R_{mT}$ ) a zvýšení odolnosti vůči prostředí. Avšak opatření zaručující zvýšení creepové pevnosti často působí negativně na odolnost vůči prostředí. V mnoha případech není možné dosáhnout požadovaných vlastností při použití pouze jediného materiálu. Často se například aplikují různé povrchové vrstvy [1, 5].

Existuje několik různých mechanismů, které zvyšují creepovou pevnost a zlepšují tak vysokoteplotní odolnost kovových materiálů. Jedná se o zpevnění tuhého roztoku, precipitační zpevnění a disperzní zpevnění. Tyto mechanismy brání pohybu dislokací reálnou krystalickou strukturou. Zpevnění tuhým roztokem je použitelné u všech kovů, ale má malou účinnost. Precipitační zpevnění je velmi účinné, ale je proveditelné jen u některých slitin. Disperzní zpevnění je efektivní i při hodně vysokých teplotách [1].

Za pokojové teploty se na pevnosti materiálu významně podílejí také hranice zrn. Na creepovou pevnost mohou působit hranice zrn v závislosti na teplotě jak pozitivně jejím zvýšením, tak naopak negativně jejím snižováním. Proto je velikost zrna udržována v určitých mezích. Chování hranic zrn lze modifikovat, případně lze hranice zcela odstranit použitím součástí ve formě monokrystalů [1].

### 1.1.1 Zpevnění tuhého roztoku

Tuhý roztok může být zpevněn substitučními nebo intersticiálními atomy. Technicky významné je v žárovevných ocelích zpevnění substitučními atomy. Účinnými prvky jsou zejména molybden a wolfram, méně pak křemík [1, 6]. Překročení jejich meze rozpustnosti však vede při provozních teplotách k vylučování intermetalických fází bohatých na tyto prvky. To může v případě martenzitických ocelí vést k poklesu pevnosti nebo v případě austenitických ocelí k jejímu nárůstu. Obsah těchto prvků působí pozitivně také na korozní odolnost, může však mít negativní vliv na chemickou heterogenitu [6].

Atomy intersticiálních prvků jako je uhlík a dusík vytvářejí výraznější zpevnění tuhého roztoku oproti atomům substitučním. Jejich vyšší obsah však může vést ke zhoršení houževnatosti, svařitelnosti a korozní odolnosti. V případě heterogenních svarových spojů může mít redistribuce těchto prvků přes svarové rozhraní výrazný degradační účinek [6, 7].

### **1.1.2 Precipitační zpevnění**

U velké skupiny slitin je možné ohřevem nad teplotu změny rozpustnosti rozpustit minoritní fáze v matici, následným rychlým ochlazením zabránit jejich vyloučení a dalším ohřevem pod teplotu změny rozpustnosti je nechat opět vyprecipitovat a dosáhnout tak požadované morfologie. Precipitáty účinně brání pohybu dislokací. Pohybující se dislokace může s precipitátem interagovat buď jeho protnutím, nebo jej může obejít šplháním, případně vytvořením dislokační smyčky. Uplatnění jednotlivých mechanismů je závislé na velikosti precipitátů, takže existuje optimální velikost precipitátů, při které je dosaženo maximálního zpevnění konkrétní slitiny [1]. Výsledné precipitační zpevnění totiž závisí na koherenci precipitátů a jejich množství. Koherentními precipitáty lze dosáhnout nejvýraznějšího zpevnění. Semikoherentní a nekoherentní precipitáty zpevňují méně, ale vyššího zpevnění lze dosáhnout zvýšením jejich objemového podílu v matici [1]. Precipitační zpevnění je hlavní zpevňující mechanismus v žárovečných ocelích. V případě nízkolegovaných ocelí jsou hlavními zpevňujícími fázemi karbidy  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{V}_4\text{C}_3$ ,  $\text{TiC}$ . V případě 9-12% Cr ocelí pak zejména karbonitridy MX a v případě austenitických ocelí intermetalické fáze.

### **1.1.3 Disperzní zpevnění**

Nevýhodou precipitačního zpevnění je postupné hrubnutí a rozpouštění vytvrzujících fází při vyšších teplotách. Jednou z cest jak dosáhnout velkého zpevnění i za vysokých teplot je vnesení jemných, velmi stabilních disperzních částic, které jsou nerozpustné v matici. V ocelích se využívá disperze částic  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Dispergované částice jsou nekoherentní s maticí, takže vytvrzující efekt není tak výrazný jak u precipitačního vytvrzení, ale je zajištěn do výrazně vyšších teplot [1].

### **1.1.4 Zpevnění hranicemi zrn**

Vliv hranic zrn na vlastnosti ocelí je silně závislý na teplotě. Při nižších provozních teplotách hranice zrn brzdí pohyb dislokací a dochází tak ke zpevnění. Při vyšších provozních teplotách, kdy je vyšší rychlost difúze a kdy se uplatňuje kavitační mechanismus lomu, se hranice zrn stávají příčinou ztráty creepové pevnosti. Creepovou pevnost lze zvýšit využitím hrubých zrn materiálu, tento přístup se využívá jen v některých aplikacích. Malá velikost zrna má však pozitivní vliv na odolnost proti tepelné únavě, tento fakt klade omezení na určitou maximální velikost zrna. V závislosti na provozní teplotě a konkrétní aplikaci jsou velikost a tvar zrn kontrolovány a lze je modifikovat pro dosažení optimálních vlastností [1].

### 1.1.5 Strukturní stabilita a legování

Dlouhodobou schopnost materiálu odolávat vlivům vnějšího provozního prostředí (tj. vlivu zatížení, teploty, okolní atmosféry, záření apod.) bez změny jeho vlastností, vyjadřuje strukturní stabilita. Vlastnosti každého materiálu jsou určeny jeho mikrostrukturou, která závisí na jeho chemickém složení a způsobu zpracování. Vysoká creepová pevnost a strukturní stabilita žárovevých ocelí je dosahována zpravidla vysokým obsahem vhodných minoritních fází v kovové matici při jejím vhodném chemickém složení. Pro dosažení vhodné mikrostruktury je tedy nutné využít jak rozumně zvolené chemické složení tak správné tepelné zpracování pro danou aplikaci.

Reálný materiál se zpravidla nachází ve stavu více či méně vzdáleném od termodynamické rovnováhy. To samozřejmě platí i pro žárovevny materiály, protože optimálních vlastností se u nich dosahuje tepelným zpracováním, které často vede k silně nerovnovážným pochodům ve zpracovávaném materiálu. Během dlouhodobé vysokoteplotní expozice součástí za běžných provozních teplot 500 – 700 °C nastávají vhodné podmínky pro změny, díky kterým se může materiál postupně dostávat ze stavu nerovnovážného či metastabilního do stavu blízkého rovnováze. Rovnovážný stav materiálu však zpravidla představuje (s ohledem na aplikaci) stav nežádoucí, protože dochází ke změnám jeho mikrostruktury, což může vést k výrazným změnám vlastností, zejména k poklesu hodnot vlastností mechanických. V případě žárovevých ocelí pak přibližování se rovnovážnému stavu zpravidla znamená ztrátu creepové pevnosti a celkovou degradaci mechanických vlastností. Znalost rovnovážného stavu materiálu lze využít pro určení fází, jejichž vyloučení ve struktuře v průběhu expozice má za následek ztrátu požadovaných vlastností a které mohou být odhaleny např. při periodických kontrolách zařízení během provozu (např. Z-fáze v oceli P92).

### 1.1.6 Korozní odolnost žárovevých ocelí

Stejnou důležitost jako creepová pevnost má v aplikacích žárovevých ocelí vysokoteplotní korozní odolnost materiálu v daném pracovním prostředí. Korozí se rozumí postupné chemické nebo fyzikálně chemické znehodnocování materiálu za působení okolního prostředí, při kterém dochází k degradaci vlastností materiálu součástí.

Korozní odolnost je v případě některých typů žárovevých materiálů limitujícím faktorem výrazně omezujícím životnost součástí a možnosti jeho použití. Korozní odolnost daného materiálu závisí především na provozní teplotě a typu provozního prostředí. V případě žárovevých ocelí je nejčastějším pracovním prostředím vodní pára. Právě kvůli USC parametrům páry v tepelných elektrárnách byl zvýšen obsah Cr v martenzitických ocelích z 9 na 12%. Zvyšování obsahu Cr však sebou přináší negativní vlivy na creepovou pevnost v podobě precipitace nežádoucích fází [8].

Působení korozních procesů na mechanické chování materiálu může být různé v závislosti na konkrétním materiálu. Principiálně lze rozlišit několik jeho základních typů.

### **Redukce nosného průřezu**

Protože vznikající vrstva oxidů nemá prakticky žádnou pevnost, tlusté vrstvy oxidů vznikající v páře při 600 – 650 °C (typické u ocelí obsahem Cr < 9%) vedou k redukci nosného průřezu (zmenšení tloušťky stěny trubky), které má za následek zvýšení napětí (zatížení zůstává konstantní, ale plocha průřezu se zmenšuje). Zvýšení napětí a odpovídající zkrácení doby do lomu (Rupture life) výrazně závisí na výchozí tloušťce stěny součásti.

### **Ovlivnění tepelné vodivosti tlustou vrstvou oxidů**

Tlustá vnitřní a vnější oxidická vrstva (typicky vznikající na parních trubkách z 9-10% Cr ocelí) má výrazný vliv na vedení tepla přes průřez součásti. Navíc dochází ke snížení účinnosti výroby páry, vlivem tepelné izolace se snižuje odvod tepla, vznik tlusté vrstvy oxidů pak může vést k přehřátí materiálu trubky. Samozřejmě pouze za předpokladu, že oxidická vrstva neopadne.

Laboratorní testy ukázaly, že tloušťka vrstvy oxidů u 9 – 10% Cr ocelí po 10 000 hodinách při 600 – 650 °C činí asi 0,2 mm, což vede ke zvýšení teploty základního materiálu součásti asi o 50 K a s tím související výrazné ztrátě životnosti. Efekt tepelné izolace tlustou oxidickou vrstvou se tak stává výrazným poškozujícím činitelem s ohledem na životnost součásti. Z praxe jsou známy případy, kdy došlo k porušení zařízení v důsledku přehřátí způsobeného vznikem silné vrstvy oxidů [9].

### **Opadávání vrstvy oxidů**

Opadávání silné vrstvy oxidů pomáhá omezovat výše zmíněný efekt tepelné izolace. Nicméně samotné odpadnuté části vrstvy oxidů také mohou vést k přehřátí trubek, pokud zůstanou zachyceny v soustavě obsahující proudící médium, protože omezují rychlost proudění média uvnitř trubek. Částice oxidů mohou také působit erozivně na součásti turbín. Defektní struktura tlustých oxidických vrstev vznikajících v páře podporuje jejich odlupování v některých částech soustavy. S tímto faktem je nutno počítat při konstrukci a je nutné navrhovat funkční soustavy tak, aby se minimalizovalo nebezpečí ucpávání některých částí odlupujícími se částicemi oxidů.

Z experimentálních výsledků pro ocel P92 vyplývá, že zvýšení napětí ze 100 na 120 MPa při 600 °C dojde ke zkrácení doby do lomu až o 40% [9]. Dále je patrné, že při zatížení 100 MPa dojde při zvýšení teploty z 610 °C na 625 °C ke zkrácení životnosti o 65%. V této souvislosti je významným faktorem rychlost koroze oceli. Při průměrné rychlosti koroze se ztrátou tloušťky stěny trubky o 0,1 mm za dobu 10 000 h při 600 °C, toleruje tlustostěnná trubka celkovou ztrátu průřezu 1,5 mm, ke které dojde za dobu 15 let, pouze nevýrazným zkrácením doby do lomu. Naopak u tenkostěnné trubky při stejné rychlosti koroze a tím i stejné výsledné ztrátě materiálu dojde k poklesu životnosti až na 30% původní hodnoty (z 200 000 h na 60 000 h) [10].



Rychlost koroze závisí na mnoha faktorech, jako je např.: chemické složení oceli, teplota, kvalita povrchu. Z hlediska obsahu Cr lze rozlišit tyto tři základní skupiny ocelí, mezi kterými však neexistuje jednoznačná ostrá hranice:

Oceli obsahující do 10% Cr vytvářejí tlusté oxidické vrstvy tvořené z převážné části magnetitem  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Oceli obsahující 10-12% Cr vykazují variabilní korozní chování. Tloušťka a morfologie oxidické vrstvy je různá v závislosti na podmínkách zkoušení, teplotě, tvaru a velikosti zrn, obsahu minoritních legujících prvků a kvalitě povrchu.

Oceli obsahující více jak 12,5% Cr vykazují výbornou odolnost vůči korozi. Tvoří tenké vrstvy oxidů sestávající zejména z oxidů chromu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$  nebo na chrom bohatých oxidů spinelového typu  $(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe})_3\text{O}_4$  s vnější vrstvou hematitu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Vznik ochranné vrstvy oxidů závisí na obsahu Cr ve vnější vrstvě, proto je důležitým faktorem rychlost difúze chromu v oceli. Protože rychlost difúze roste s teplotou, může být odolnost vůči korozi lepší při vyšší teplotě [11]. Tento efekt je nutno brát v úvahu při vývoji ocelí s vyšší korozní odolností v případě jejich testování za vyšších provozních teplot. Jinak lze vyvodit poněkud zavádějící závěry. Rychlost koroze za nižších provozních teplot může být výrazně vyšší oproti testovací teplotě.

Další legující prvky mohou významně ovlivňovat odolnost vysokochromových ocelí vůči korozi. Prvky, které podporují vznik oxidů spinelového typu, nebo které zvyšují rychlost difúze, mohou působit pozitivně. Je dokázáno, že malé přídavky křemíku a manganu vedou ke zvýšení korozní odolnosti [9].

V případě materiálů používaných v jaderné energetice na tlakové nádoby reaktorů, je nutné uvažovat také korozní působení použitého chladicího média. Typickým příkladem může být koroze v přítomnosti olovo-bismutového eutektika (Lead-Bismuth Eutectic – LBE), které se používá jako chladicí médium v některých typech jaderných reaktorů [12].

Korozní odolnost součástí lze výrazným způsobem zvýšit použitím různých korozivzdorných vrstev nebo povlaků [13]. Kvůli často vysoké technologické náročnosti na výrobu takových povlaků či vrstev, spojených s vysokými finančními náklady, nachází tyto uplatnění převážně jen u speciálních aplikací, kde náklady spojené s jejich výrobou jsou vyváženy výrazně delší životností.

### 1.1.7 Fyzikální vlastnosti žárovevných ocelí

Vliv fyzikálních vlastností na životnost žárovevných ocelí je oproti creepové pevnosti v odborné literatuře podstatně méně diskutován. Fyzikální vlastnosti jako teplotní roztažnost, tepelná vodivost a modul pružnosti jsou však důležité z hlediska návrhu a konstrukce jak konkrétních součástí, tak i celých konstrukčních celků.

První důležitou fyzikální vlastností je Youngův modul pružnosti. Jeho definice a popis vzhledem k rozsahu práce nejsou zásadní a lze je nalézt každé v základní literatuře např.

[5, 14]. Z tohoto důvodu bude další pozornost věnována pouze teplotní roztažnosti a tepelné vodivosti.

### **Teplotní roztažnost**

Teplotní roztažnost vyjadřuje odezvu materiálu vůči vnesenému teplu. Míra prodloužení nebo kontrakce je závislá na materiálu a změně teploty a je běžně popisována koeficientem teplotní roztažnosti  $\alpha$ , který je definován vztahem:

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0 \Delta T}. \quad (1)$$

Koeficient teplotní roztažnosti  $\alpha$  vyjadřuje relativní prodloužení počáteční délky  $l_0$  při zvýšení teploty  $T$  o jeden Kelvin [15].

Při návrhu konstrukcí a součástí je nutno brát v úvahu změny rozměrů materiálu způsobené změnami teploty během provozu. To znamená, že navržená konstrukce musí být schopná se přizpůsobit rozměrovým změnám materiálu, ke kterým dochází během přechodu z pokojové teploty na provozní teplotu. Z toho vyplývá potřeba expanzních spojů nebo smyček, umožňujících pohyb v konstrukci. Jestliže je součást omezena v pohybu, dochází díky tepelné roztažnosti k jejímu vyboulení nebo ohýbání. K vyboulení či ohýbání dochází také, pokud jsou spojeny dva materiály s výrazně odlišným koeficientem teplotní roztažnosti a jsou ohřívány nebo ochlazovány společně.

Dalším efektem je vznik tepelných napětí. Pokud součást expanduje, vznikají tahové síly a naopak při kontrakci vznikají síly tlakové. Pokud se uvažuje deformace v čistě tahovém zatížení, definované jako relativní prodloužení délky materiálu, pak lze definovat tepelnou deformaci:

$$\varepsilon_{tep} = \frac{\Delta l}{l_0}. \quad (2)$$

Z předcházející rovnice (1) pak vychází:

$$\varepsilon_{tep} = \alpha \Delta T. \quad (3)$$

Tepelná deformace je tedy přímo úměrná změně teploty. Nicméně hodnota  $\alpha$  je závislá na teplotě [15], takže rovnice (3) je použitelná jen pro malý teplotní interval, protože hodnota  $\alpha$  uvedená v rovnici (1) je střední hodnotou v intervalu teplot od  $T$  do  $T+\Delta T$ . Mimo tento interval je hodnota  $\alpha$  odlišná. Nárůst hodnoty  $\alpha$  z pokojové teploty na teplotu 600 °C je přibližně lineární a činí asi 25%. [10]. Pro konstrukci energetických zařízení je nutno tuto změnu hodnoty  $\alpha$  brát v úvahu.

Významný je rozdíl koeficientů teplotní roztažnosti mezi různými žáropevnými ocelmi. Hodnota koeficientu  $\alpha$  austenitických ocelí je asi o 50% vyšší než u ocelí feritických a martenzitických [10]. Obecně  $\alpha$  roste s rostoucí vazebnou energií atomů. Ta je závislá na podstatě interakcí mezi atomy tvořícími pevné látky a na délce vazby. Čím silnější je interakce a kratší vzdálenost atomů, tím je vazebná energie vyšší [15, 16]. V případě ocelí je hlavní vazba mezi atomy železa a podstata vzájemné interakce je stejná v případě feritických,

martenzitických i austenitických ocelí. Nicméně vazebná energie je závislá také na délce vazby, tu lze aproximovat rovnovážnou vzdáleností atomů v krystalové mřížce. Vazebná energie roste s klesající meziatomovou vzdáleností. FCC krystalová struktura austenitických ocelí je těsnější než BCC struktura feritických/martenzitických ocelí, tudíž austenitické oceli mají vyšší koeficient teplotní roztažnosti. Pevnost vazby lze modifikovat přidáním atomů legujících prvků. To poskytuje možnost pomocí legování vyvinout oceli s nízkým koeficientem teplotní roztažnosti [10].

Tepelná napětí způsobená teplotní roztažností popisuje rovnice (5). Lokalizovaná napětí od teplotní roztažnosti během ohřevu a chladnutí mohou přispívat ke vzniku lomů koroze pod napětím (Stress corrosion cracking – SSC) i v prostředích, vůči kterým je ocel běžně odolná. Konstrukce energetických zařízení vyžaduje minimalizaci negativních efektů, které způsobují změny teploty, jako např. užití expanzních spojení dovolujících pohyb bez distorze komponent a vyhýbání se náhlým změnám sekci. Tepelná napětí také přispívají ke vzniku tepelné únavy.

### **Tepelná vodivost**

Tepelná vodivost je schopnost materiálu vést teplo. Je to schopnost přenášet kinetickou energii neuspořádaného pohybu atomů nebo molekul vedením (kondukcí), tedy bez přenosu hmoty [17].

Tepelná vodivost látky je charakterizována součinitelem tepelné vodivosti  $\lambda$ . Podle definice je součinitel tepelné vodivosti  $\lambda$  [ $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ] množství tepla  $Q$ , které projde za jednotku času  $t$  tělesem o jednotkové délce  $d$  za vzniku jednotkového teplotního gradientu. Přitom se předpokládá, že teplo se šíří pouze v jednom směru [16, 17].

$$Q = \lambda S \frac{\Delta T}{d} t \quad (4)$$

Součinitel tepelné vodivosti je materiálová konstanta, která se zjišťuje experimentálně. Vyšší tepelná vodivost indikuje lepší schopnost materiálu k přenosu tepla. Z toho vyplývá, že v průřezu stěny součásti z materiálu s vyšší tepelnou vodivostí bude vznikat menší teplotní gradient. Lepší tepelná vodivost je tedy žádoucí ze dvou důvodů. Jednak při vyšší tepelné vodivosti vznikne menší teplotní gradient v objemu součásti, čímž se redukuje tepelná napětí způsobená změnami teploty. Dále pak vyšší tepelná vodivost umožňuje použití součástí s tlustší stěnou, což snižuje nároky na creepovou pevnost použitého materiálu.

Přenos tepla v kovech je zajištěn pomocí volných elektronů [16]. Tepelná vodivost kovů je závislá na hustotě volných elektronů a na jejich mobilitě. Vyšší hustota volných elektronů a vyšší mobilita znamená vyšší tepelnou vodivost.

Tepelná vodivost feritických/martenzitických ocelí je asi o třetinu nižší než u čistého železa, ale je asi o 50% vyšší než u austenitických ocelí. Austenitické oceli mají těsnější krystalovou mřížku než oceli feritické/martenzitické, takže hustota volných elektronů je vyšší, což by mělo vést k vyšší tepelné vodivosti. Nicméně, kvůli menší meziatomové vzdálenosti jsou silnější interakce mezi volnými elektrony a jádery atomů. Díky tomu je mobilita volných

elektronů v austenitických ocelích mnohem menší než u feritických/martenzitických ocelí. Tento efekt převažuje efekt vyšší hustoty volných elektronů a tepelná vodivost austenitických ocelí je tedy nižší než ocelí feritických/martenzitických.

Protože tepelná vodivost v podstatě určuje efektivitu přenosu energie uskutečňovaného pomocí srážek volných elektronů, pak všechny vlivy působící omezení mobility volných elektronů, například hranice zrn, částice sekundárních fází, nekovové inkluze, mohou mít za následek snížení tepelné vodivosti. Bylo experimentálně ověřeno, že rostoucí obsah legujících prvků v oceli vede k poklesu tepelné vodivosti zejména v případě uhlíku, chromu a niklu, které patří mezi hlavní legující prvky v žárovevných ocelích. Nicméně protože žárovevné oceli jsou výrazně multikomponentní, mohou obsahovat 15 i více legujících prvků, nebyl nalezen přímý vztah mezi složením a tepelnou vodivostí. Trend klesající tepelné vodivosti s rostoucím obsahem legur však zůstává zachován jak u feritických/martenzitických tak u austenitických žárovevných ocelí [10].

Tepelná vodivost je také obecně nelineární funkcí teploty [10, 16, 17]. Mobilita volných elektronů se zvyšuje s rostoucí teplotou a tím se zvyšuje také pravděpodobnost vzájemných srážek mezi elektrony. Tím pádem může být energie předávána efektivněji a tepelná vodivost tedy může stoupat s rostoucí teplotou.

Z hlediska konstrukce energetických zařízení mají význam zejména vztahy mezi modulem pružnosti, tepelnou vodivostí a tepelnou roztažností. U vysokoteplotních komponent tepelných elektráren, jako jsou přehřívačky a podobné součásti, často docházelo k tepelné únavě. Tepelná pnutí způsobená změnami teploty lze podle [10] vyjádřit vztahem:

$$\sigma_{tep} = \alpha \Delta T E, \quad (5)$$

kde  $\sigma_{tep}$  jsou pnutí vzniklá v důsledku změny teploty  $\Delta T$ ,  $\alpha$  je koeficient teplotní roztažnosti a  $E$  je Youngův modul pružnosti. Z hlediska snížení vznikajících tepelných pnutí je tedy výhodné mít nízký koeficient teplotní roztažnosti a nízký modul pružnosti. Únavové zatěžování vysokoteplotních komponent je způsobeno pohybem soustavy během ohřevu a ochlazování, při kterém dochází ke změnám zatížení. Pro takové režimy jsou pak výhodné pevné tenkostěnné součásti s vlastní flexibilitou, jejichž vlastní váha nepřetěžuje podpěrnou trubkovou soustavu. Během náběhu na pracovní teplotu mohou rychlé změny teploty zařízení vést ke vzniku výrazných rozdílů v teplotě napříč průřezem stěny součásti. Tato situace se v současné době vyskytuje častěji díky častějšímu dvoustupňovému režimu provozu elektráren. V tomto případě je, stejně jako vysoká pevnost, výhodou také vysoká tepelná vodivost použitého materiálu. Náchylnost materiálu k tepelné únavě lze odhadnout pomocí TSP parametru (Thermal Stress Parameter) [10]:

$$TSP = \alpha E / \lambda, \quad (6)$$

kde  $\alpha$  je koeficient teplotní roztažnosti [ $10^{-6} \text{K}^{-1}$ ],  $E$  je Youngův modul pružnosti v GPa a  $\lambda$  je tepelná vodivost v  $\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ . Nižší hodnota TSP tedy vyjadřuje vyšší odolnost slitiny vůči tepelným napětím. Z toho vyplývá, že pro odolnost vůči tepelné únavě je žádoucí, aby

materiál měl nízkou tepelnou roztažnost, nízký modul pružnosti a vysokou tepelnou vodivost. Novější výzkumy ukázaly [10], že náchylnost k tepelné únavě souvisí také s mezí kluzu materiálu při dané teplotě. Byl navržen parametr R-value popisující náchylnost k praskání materiálu:

$$R = \frac{R_{p0.2} \lambda}{\alpha E}, \quad (7)$$

kde  $R_{p0.2}$  vyjadřuje mez kluzu. Oproti parametru TSP, vyšší hodnota R-value ukazuje nižší pravděpodobnost vzniku tepelně indukovaných trhlin.

Zjednodušeně lze říci, že nízký modul pružnosti, nízká teplotní roztažnost a vysoká tepelná vodivost jsou požadovány v případech, kdy se předpokládá vznik sekundárních napětí v důsledku změn teploty. Typicky při dvoustupňovém provozu a víkendových či servisních odstávkách elektráren. Pokud z důvodu pevnosti není možné použití materiálu s nižší teplotní roztažností a modulem pružnosti a vyšší tepelnou vodivostí, je třeba najít vhodné konstrukční a technologické řešení k omezení nebo zabránění vzniku popsanych problémů. Například prodloužení doby náběhu na provozní teplotu a doby ochlazování na několik dní. Kombinace vysoké teplotní roztažnosti a nízké tepelné vodivosti udává k jakým opatřením je nutno přistoupit, aby se zabránilo vzniku nežádoucích efektů. Například při svařování austenitických ocelí je dobré použít vhodné médium k odvodu a disipaci tepla. Při ohřevu austenitické trubky z pokojové teploty na 600 °C se trubka délky 1 m protáhne až o 1 cm. Je nutné použít expanzní spoje, schopné zvládnout tyto rozměrové změny. Opatření jsou nutná také ke snížení náchylnosti ke koroznímu praskání způsobeným nebo podporovaným tepelnými napětími způsobenými nízkou tepelnou vodivostí a vysokou teplotní roztažností. Naopak vyšší tepelná vodivost umožňuje použití tlustších stěn součástí a tím snižuje nároky na pevnost materiálu.

### 1.1.8 Radiační poškození

Druh interakce a ovlivnění vlastností látky zářením závisí na vlastnostech materiálu a na charakteristikách záření. V zásadě mohou nastat tyto typy interakcí [17, 18]:

**Interakce záření s elektronovým obalem atomu** – energii záření přebírají vnější elektrony atomů ozařované látky, dochází k jejich excitaci a výsledkem je ionizace atomu. Interakce se uplatňuje u záření s nízkou energií ( $\alpha$ ,  $\beta$  a nízkenergetické  $\gamma$ ). K výrazným změnám vlastností dochází u látek s kovalentní a iontovou vazbou.

**Interakce záření s jádrem atomu – mohou nastat tři případy:**

- a) Energie předaná atomu nestačí k opuštění uzlového bodu mřížky, pouze se zvýší energie kmitů mřížky.
- b) Energie předaná atomu stačí k jeho vyražení z uzlového bodu mřížky a k jeho umístění v intersticiální poloze.
- c) Bombardující částice se zachytí v jádře atomu, což vede k transmutaci nebo k štěpení.

Reakce c) se může uskutečnit pouze interakcí s neutronem, reakce a) a b) se mohou uskutečnit také absorpcí kvanta  $\gamma$ . Z hlediska jaderných energetických zařízení je nejvýznamnější poškození kovů neutrony.

Neutronové záření charakterizuje energie neutronů a neutronový tok  $\Phi$  [ $\text{n.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ]. Vzhledem k aditivnímu působení neutronů je poškození ozářeného materiálu závislé na celkovém počtu neutronů, které na něj dopadly po celou dobu expozice. Toto množství vyjadřuje integrální neutronový tok (integrální dávka neutronů, fluence)  $\Phi_i = \Phi \tau$  [ $\text{n.m}^{-2}$ ]. Pravděpodobnost zasažení jádra atomu neutronem je dána účinným jaderným průřezem látky  $\sigma$  [ $\text{m}^2$ ]. Hodnota  $\sigma$  závisí také na energii neutronu. Podle typu interakce neutronu s jádrem atomu se rozlišuje účinný průřez rozptylový  $\sigma_r$ , absorpční  $\sigma_a$  a štěpný  $\sigma_s$ . Pro konstrukční materiály v aktivní zóně reaktoru je nejvýznamnější průřez absorpční. Požaduje se, aby jeho hodnota byla co nejmenší.

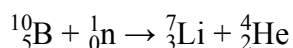
K vyrazení atomu z uzlového bodu mřížky je nutná určitá minimální energie, (pro kovy 10 – 40 eV). Při srážce rychlého neutronu s jádrem atomu získá zasažený atom (primary knock-on atom – PKA) energii zhruba o 3 řády větší [17-19]. Tím dochází k jeho vyrazení a pohybu mřížkou rychlostí odpovídající přebytku energie (rychlost řádově  $10^5 - 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ ), přičemž jsou zasahovány a vyráženy další atomy z uzlových bodů mřížky. Primární srážka rychlého neutronu s jádrem atomu mřížky tedy vyvolá kaskádu sekundárních srážek mezi atomy. Při poklesu energie vyraženého atomu na hodnotu nižší, než je nutná k vyrazení dalšího atomu z uzlového bodu, uvázne atom v intersticiální poloze. Tímto mechanismem vzniká v materiálu velké množství Frenkelových poruch (pár vakance – intersticiál).

Oblast mřížky narušená PKA atomem obsahuje řádově  $10^4$  atomů. Střed oblasti je bohatší na vakance ("zředěná" oblast), okraj na intersticiály ("zhuštěná" oblast). Celková koncentrace poruch roste s integrální dávkou neutronů a zpravidla výrazně převyšuje rovnovážnou koncentraci. Při vyšší koncentraci vakancí dochází k jejich shlukování a kondenzaci, vznikají dislokační smyčky, stupně na dislokacích a dutiny. Zvýšená koncentrace vakancí urychluje procesy řízené vakantním mechanismem difúze např. precipitaci nebo radiační creep [18, 19].

Zbytek kinetické energie atomu po poslední srážce se spotřebuje na zvětšení kmitů mřížky. To se projeví tepelným rázem v oblasti zahrnující asi  $10^3$  atomů, která se na dobu asi  $10^{-10}$  s ohřeje až o 1000 K. To běžně vede k natavení a rychlému ztuhnutí, často za vzniku amorfni fáze, případně dojde k fázové transformaci za vzniku fáze odlišné od okolní matrice. Tyto mikrooblasti pak mají odlišné vlastnosti oproti matici [17, 18].

### Jaderná transmutace

Zachycení neutronu v jádře atomu ozařované látky může vyvolat transmutaci jádra. Vzniká těžší izotop téhož prvku nebo iont jiného prvku, např. při reakci neutronu s atomem boru, jejímž produktem je lithium a helium.



Transmutací za vzniku jiného prvku dochází ke změně všech vlastností ozařované látky.

## Projevy radiačního poškození kovů

Vznik velkého množství bodových poruch se projevuje na fyzikálních i mechanických vlastnostech materiálu. Díky velkému množství vakancí dochází vlivem jejich shlukování k nukleaci a růstu dutin, to má za následek růst objemu součásti – tzv. radiační bobtnání (swelling). Dalším důsledkem vzniku velkého množství bodových poruch je radiační růst (growth). Při radiačním růstu zůstává objem konstantní, ale mění se vnější rozměry součásti. Ozařování může v materiálu také indukovat vznik nové fáze v původní matici. Dále se výrazně urychluje segregace nečistot na hranicích zrn [19].

Změna mechanických vlastností ozařovaného materiálu nejvýrazněji závisí na množství atomů přemístěných v důsledku ozařování (z čehož v podstatě vyplývá množství vzniklých bodových poruch), proto se při hodnocení radiačního poškození sleduje hodnota dpa (displacement per atom). Zavedení jednotky dpa je výhodné zejména při srovnání poškození materiálů ozářených různou dávkou  $\Phi_i$  [20].

S rostoucí hodnotou dpa (resp. s rostoucí dávkou  $\Phi_i$ ) stoupá mez kluzu a pevnost (přitom  $R_p/R_m \rightarrow 1$ ) a klesá tažnost a kontrakce – radiační zpevnění. Klesá houževnatost a zvyšuje se tranzitní teplota – radiační zkřehnutí [17-19]. Projevy radiačního zpevnění kovu jsou analogické zpevnění deformačnímu. Obdobná je i silně nerovnovážná koncentrace bodových poruch v obou případech. V důsledku nadbytku vakancí roste rychlost creepu a klesají teploty, při nichž se uplatňují jednotlivé mechanismy creepu [21]. Při malých napětích je rychlost creepu úměrná neutronovému toku – radiační creep.

Míra radiačního poškození je závislá také na metalurgických faktorech, především na čistotě a struktuře oceli. Nejodolnější je popuštěný martenzit, nejméně odolná je feriticko-perlitická struktura. Příznivé je jemné zrnno. Citlivost k poškození zvyšuje z nečistot hlavně měď a fosfor, z přísad vanad [17, 18]. Zvýšením teploty při ozařování nebo následným vyžháním lze projevy radiačního (podobně jako deformačního) zpevnění, zeslabit nebo částečně odstranit.

Radiace urychluje také průběh koroze, jednak díky změnám ve struktuře a polovodivých vlastnostech oxidů, jednak vlivem zvýšení obsahu kyslíku ve vodných prostředích následkem radiolýzy.

Při zachytu neutronu v jádře atomu s následnou transmutací se mění vlastnosti materiálu již od 0,001 % přeměněných atomů. Nově vznikající prvky jsou v původním materiálu nečistotou, segregují zpravidla na hranicích zrn, čímž podporují zkřehnutí. Zvláště nepříznivě působí vznikající plynné prvky, které se hromadí na mřížkových poruchách a mikrodefektech (pastech), dosahují vysokých tlaků a podporují nukleaci a růst trhlin.

## 1.2 Feritické oceli

Nejstarším typem jsou nelegované uhlíkové oceli, respektive oceli obsahující 0,2% uhlíku a 0,6% molybdenu pro zpevnění tuhého roztoku. Teploty jejich použití jsou maximálně do 400 °C a pro krátké provozní časy. Jejich hlavní výhodou je dobrá svařitelnost. Tyto oceli jsou pro současné moderní aplikace s vyšší pracovní teplotou již zcela nevyhovující. Problémem u těchto ocelí je nízká houževnatost za podmínek creepu.

Feritické oceli obsahující 14% Cr vykazují vynikající korozní odolnost za teplot okolo 650 °C, ale za cenu snížené creepové pevnosti. Kvůli velmi nízké rozpustnosti uhlíku a dusíku ve feritu u nich není možné dosáhnout vysoké creepové pevnosti standardním postupem precipitačního zpevnění pomocí karbidů a karbonitridů. Možné řešení je zpevnění pomocí intermetalických fází, např. Lavesovy fáze, pouze však za předpokladu, že tyto fáze budou rovnoměrně vyloučeny v podobě jemných částic, odolných vůči hrubnutí při provozní teplotě. Další možností (v praxi však nepoužívané) by mohlo být disperzní zpevnění pomocí částic stabilních oxidů.

## 1.3 Martenzitické oceli

### 1.3.1 Nízkolegované oceli

Pro aplikace vyžadující pracovní teploty vyšší jak 400 °C se běžně používají nízkolegované martenzitické či bainitické oceli. Zlepšení houževnatosti se dosahuje přidáním asi 1% chromu. Další zvýšení creepové pevnosti se dosahuje přidáním vanadu a zvýšením obsahu Mo. Tím se dosáhne precipitačního zpevnění karbidy  $V_4C_3$  a  $Mo_2C$  [1]. Oceli obsahující 1%Cr-0,5%Mo-0,2%V jsou použitelné přibližně do 580 °C. Oceli o složení 2,25Cr-0,5Mo-0,5W-0,7V se využívají pro aplikace s vyšší úrovní zatížení. Další zvýšení creepové pevnosti je dosahováno mikrolegováním Ti, Nb, N.

Díky výrazné oblasti bainitické transformace je mikrostruktura těchto ocelí po tepelném zpracování zpravidla bainitická nebo bainiticko-feritická. U progresivních typů matrice obsahuje vysoký podíl vytvrzujících karbidů.

Nízkolegované oceli jsou náchylné na tepelné zkřehnutí za teplot 350 – 500 °C. To je způsobeno segregací povrchově aktivních prvků jako S, P, Sn, As na hranice zrn. I přes vynikající creepovou pevnost nízkolegovaných ocelí je oblast jejich použití omezena do teplot asi 580 °C, za teplot vyšších již tyto oceli nemají dostatečnou korozní odolnost [18].

### 1.3.2 9 – 12% Cr oceli

Při vyšších provozních teplotách je limitujícím faktorem použití nízkolegovaných ocelí především nedostatečná oxidační odolnost. Kvůli zajištění dostatečné korozní odolnosti v prostředí vodní páry byly vyvinuty 12% Cr martenzitické oceli [6]. Původní typy těchto



oceli měly sice dobrou odolnost vůči oxidaci, ale oproti nízkolegovaným ocelím měly nižší creepovou pevnost. Zvýšení creepové pevnosti bylo dosaženo přidáním Mo, V, Nb a N. Tyto prvky zajišťují výrazné precipitační zpevnění, ale je nutno potlačit jejich silný feritotvorný účinek. Bez kompenzace účinku feritotvorných prvků vzniká v oceli  $\delta$ -ferit, který výrazně snižuje hodnotu creepové pevnosti. Kompenzace vlivu feritotvorných prvků se provádí pomocí austenitotvorných prvků, u starších typů převážně Ni a Mn, u moderních ocelí se využívá Co a Cu. Měď může současně od určitého obsahu působit pozitivně na zvýšení pevnosti [22]. U některých ocelí se také snižuje obsah Cr. Zpevnění ocelí je dosaženo precipitací  $M_2X$ , a  $(V,Nb)X$ . K dalšímu zvýšení pevnosti přispívá přídavek W a mikrolegování B. Bór působí pozitivně na zpevnění hranic zrn a rozměrovou stabilitu precipitátů  $M_{23}C_6$  [23]. V případě tlustostěnných součástí pracujících při USC parametrech páry se ukázaly vysoké obsahy Nb jako nevhodné. Při vysokém obsahu Nb může docházet k jeho výrazné segregaci např. ve středových částech velkých rotorů [1]. Snížením obsahu Nb a současným vyrovnaním chemického složení tak aby nedošlo ke vzniku  $\delta$ -feritu, vnikly moderní modifikované 9-12% Cr oceli. Za mezník ve vývoji 9-12% Cr ocelí je považována ocel P91, která byla vyvinuta z 9%Cr-1%Mo oceli [6]. Tyto oceli jsou v současné době asi nejpoužívanějším typem žárovevých ocelí v pro USC parametry páry (typická je ocel P92 a odvozené varianty).

Kvůli jejich nízké tepelné roztažnosti a vysoké tepelné vodivosti bylo věnováno velké úsilí vývoji feritických/martenzitických ocelí. Bylo však zjištěno, že při obsahu chromu menším než 11 – 12 hm. % nemají tyto oceli dostatečnou odolnost proti oxidaci. Další pozornost pak byla zaměřena na vývoj ocelí s vyšším obsahem Cr. V těchto vysoko-chromových feritických/martenzitických ocelích je tendence ke vzniku Z-fáze, která má negativní vliv na dlouhodobou creepovou pevnost [8]. Z ekonomických a ekologických důvodů je snaha zvyšovat pracovní teplotu a tlak v tepelných elektrárnách za účelem zvyšování jejich účinnosti. Za těchto podmínek je problém oxidace feritických/martenzitických ocelí více patrný. Výhodou těchto ocelí je vyšší pevnost, nižší koeficient teplotní roztažnosti, vyšší tepelná vodivost a nižší výrobní cena oproti austenitickým ocelím.

### 1.3.3 RAFM oceli

Tyto oceli vznikly pro potřeby jaderné energetiky na základě progresivních typů martenzitických ocelí. RAFM oceli (Reduced Activation Ferritic Martensitic) v současné době z hlediska chemického složení vychází z modifikovaných 9-12% Cr ocelí. Provozní degradace ocelí použitých v jaderné energetice je ovlivněna spojením vlivu tepelného a radiačního poškození. Radiační poškození významně urychluje degradaci způsobenou vysokými teplotami. Právě kvůli vlivu radiace, je chemické složení těchto ocelí upraveno tak, aby nedocházelo ke vzniku tzv. sekundárně indukovaného záření. Indukované záření je způsobeno rozpadem či přeměnou atomů prvků jako jsou Mo, Co, Cu, Nb a B za vzniku izotopů s dlouhým poločasem rozpadu. Hlavní rozdíl oproti běžným 9-12% Cr ocelím je v tom, že RAFM oceli tyto prvky neobsahují, zároveň však musí být chemické složení voleno

tak, aby byla zajištěna dlouhodobá strukturní stabilita za vysokých provozních teplot (450 – 650 °C).

Podle původních výzkumů lze dosáhnout snížení aktivace, pokud obsah běžných legujících prvků jako Ni, Mo, Nb, Cu, a N je výrazně omezen nebo úplně odstraněn [24]. Vývoj probíhal souběžně v Japonsku, Evropě a USA. Vývojová strategie spočívala v napodobení komerčních progresivních ocelí novými ocelmi, které je měly nahradit. Obecně šlo o nahrazení nežádoucích prvků u komerčních ocelí na principu "atom za atom". Tedy nahrazení molybdenu wolframem, niobu tantalem a niklu manganem. Nakonec se mezinárodní vývojové programy ustálily na ocelích s obsahem 7 – 9% Cr [25]. Výsledkem vývoje těchto ocelí v Japonsku, Evropě a USA jsou např. oceli F82H [26-28], EUROFER 97 [29],[30], a ORNL 9Cr–2WVTa [31]. Mikrostruktura těchto ocelí je tvořena martenzitickou maticí a karbidy  $M_{23}C_6$  a MX. Vyskytují se také ODS varianty těchto ocelí.

## 1.4 Austenitické oceli

Austenitické oceli neprodělávají během výroby fázovou transformaci. Jejich typická výchozí struktura je rekrytalizovaný austenit s nízkou hustotou dislokací. Vysoká rozpustnost intersticiálních prvků v matici snižuje tendenci k precipitaci karbidů a karbonitridů. Nicméně však v závislosti na obsahu C a N dochází k precipitaci karbidů a karbonitridů přednostně na hranicích zrn a na dislokacích. Vysoký obsah Cr a Ni vede k substitučnímu zpevnění tuhého roztoku matrice [32].

Předchůdcem moderních austenitických ocelí je ocel 18%Cr-8%Ni (Type 304) [1]. Původní ocel 18/8 je za teplot 500 – 850 °C náchylná na mezikrystalovou korozi kvůli precipitaci karbidů chromu  $M_{23}C_6$  po hranicích zrn. Tento problém je potlačen přidavkem Ti nebo Nb v množství úměrném obsahu uhlíku (stabilizace). Tím dochází ke vzniku karbidů TiC a NbC namísto karbidů chromu a nedochází tak ke zcitlivění. Jiný přístup je minimalizace obsahu uhlíku. Běžné austenitické oceli nemají dostatečnou odolnost vůči koroznímu praskání pod napětím (SSC) ve vodních roztocích. Zvýšením obsahu Ni a přidáním Mo a Cu se zvyšuje odolnost vůči korozi v redukčním prostředí [1]. Negativně na korozní a mechanické vlastnosti austenitických ocelí může působit nauhličování v prostředí obsahujícím uhlík.

Pro zvýšení creepové pevnosti se zvyšuje obsah uhlíku, případně dusíku a přidává se Nb, Ti nebo W [32]. Obsah Nb a W je nutno kompenzovat zvýšeným obsahem niklu, jinak dochází ke zkřehnutí z důvodu vylučování intermetalické  $\sigma$ -fáze. Zvýšený obsah niklu působí příznivě na odolnost proti nauhličování. Tuto odolnost zvyšuje také křemík a karbidotvorné prvky, zejména Nb a Ta. Další zvýšení pevnosti austenitických ocelí je možné také přidavkem hliníku a precipitačním vytvrzením pomocí intermetalických fází typu  $Ni_3(Ti,Al)$ .

Pro aplikace pracující za vyšších teplot se vyvíjejí nové typy austenitických ocelí. Přestože teplotní roztahnost lze redukovat pomocí legování, je těžké dosáhnout nízkých hodnot tepelných napětí během chladnutí a ohřevu, protože legování nevyhnutelně snižuje

tepelnou vodivost slitiny. Budoucí vývoj je nutno zaměřit na uvedené problémy a najít cestu k omezení vzniku tepelných napětí vznikajících v důsledku nízké tepelné vodivosti a vysoké tepelné roztažnosti austenitických ocelí.

## 1.5 ODS oceli

Svým chemickým složením ODS oceli (Oxide Dispersion Strengthened) vychází 9-12% Cr ocelí. Zpevnění je dosaženo pomocí disperze oxidů, zpravidla  $Y_2O_3$ . Výhodou disperzního zpevnění je vysoká stabilita použitých oxidických částic i za vysokých teplot, při kterých běžně dochází k rozpouštění většiny běžných precipitátů vyskytujících se v ocelích. Velikost částic  $Y_2O_3$  je běžně 2 – 10 nm. Jemná disperze oxidických částic tak účinně brání růstu zrn za vysokých teplot. Částice  $Y_2O_3$  jsou také schopné účinně pohlcovat  $\alpha$  částice vznikající při štěpení jaderného paliva, čímž se výrazně redukuje radiační poškození u ODS ocelí [33].

Použití zpevňujících částic  $Y_2O_3$  má výrazný zpevňující efekt především za vysokých teplot, ODS oceli vykazují také vynikající korozní odolnost za vysokých teplot. Jistou nevýhodu představuje výrobní náročnost, neboť tyto materiály se vyrábí pomocí práškové metalurgie.

## 1.6 Svarové spoje

Svařování bývá nejčastější spojovací a opravnou technologií v energetických zařízeních. Okolí svarového spoje však zpravidla představuje nejslabší místo součásti jak z hlediska mechanických vlastností, tak z hlediska strukturní stability. Proces svařování výrazně ovlivňuje mikrostrukturu a vlastnosti základních materiálů. V důsledku několika tepelných cyklů, způsobených svařovacím procesem, je mikrostruktura svařovaných materiálů změněna a v okolí svarového spoje vzniká tzv. „Tepelně ovlivněná oblast – TOO“ (HAZ – Heat affected zone) [34]. HAZ se dělí na několik podoblastí, mezi kterými není ostrá hranice, ale plynulý přechod od pásma ztavení u svarového kovu až po neovlivněný základní materiál. Každá z podoblastí je typická charakteristickou mikrostrukturou a vlastnostmi [10]. Vlivem zvýšené mikroheterogenity svarového kovu a vlivem zhoršených vlastností v HAZ základních materiálů obvykle dochází v oblasti svarového spoje ke snížení creepové pevnosti o 20 – 30% [7]. Lomy svarových spojů 9-12% Cr ocelí vznikají obvykle v HAZ, nejčastěji v interkritické oblasti HAZ, tj. v oblasti, která se během svařování nachází mezi teplotami  $A_1$  a  $A_3$  [6].

### 1.6.1 Heterogenní svarové spoje

Z důvodů ekonomických a technologických se v praxi často vyskytuje potřeba vzájemně svařovat oceli o různém chemickém složení. Tím vznikají takzvané heterogenní svarové spoje. Nevhodnou kombinací materiálů může vzniknout výrazná skoková změna mechanických a fyzikálních vlastností v oblasti svarového spoje (na rozhraní materiálů). Tím

může docházet k prvním provozním problémům, neboť v takovém případě se umocňují problémy způsobené nevhodnými fyzikálními vlastnostmi některého z materiálů. Typickým příkladem je vysoká úroveň zbytkových tepelných napětí po vzájemném svaření austenitické a feritické oceli. Strukturní stabilita heterogenních svarových spojů je za vysokých teplot velmi výrazně ovlivněna difúzními jevy probíhajícími přes svarové rozhraní. Nejvýznamnějším z nich je difúzní přerozdělování intersticiálních legujících prvků [7].

Při vysokých teplotách nastávají v oceli vhodné podmínky pro difúzi atomů legujících prvků. Přičemž platí, že za teplot okolo 700 °C je rychlost difúze intersticiálních prvků (uhlík, dusík, bór) v železe o 5 – 6 řádů vyšší než rychlost difúze substitučních prvků (chrom, nikl, molybden, atd.) [7]. Při běžných provozních teplotách žárovevných ocelí (500 – 650 °C) dochází v reálném čase prakticky jen k difúzi intersticiálních prvků, zatímco difúze substitučních prvků je zanedbatelná. V případě heterogenních svarových spojů, kdy jsou spojeny dva materiály s rozdílným chemickým složením, dochází k difúznímu přerozdělování uhlíku a dusíku přes svarové rozhraní. Obsah uhlíku bývá v žárovevných ocelích limitován hodnotou přibližně 0,1 hm. %, obsah dusíku přibližně 0,01 hm. %. Vyšší obsah uhlíku a dusíku má za následek zhoršení svařitelnosti, houževnatosti a korozní odolnosti. V progresivních typech žárovevných ocelí, zejména v ocelích austenitických však může být obsah dusíku výrazně vyšší.

Pokles creepové pevnosti v HAZ o 20 až 30% může být způsoben zvýšenou mikroheterogenitou svarového kovu a zhoršením vlastností základních materiálů, vlivem svařování a také nižším obsahem uhlíku ve svarovém kovu. V tomto případě však není uvažován vliv oduhličených (CDZ – Carbon depleted zone) a nauhličených oblastí (CEZ – Carbon enriched zone), k jejichž vzniku dochází až během následného PWHT (Post Weld Heat Treatment) či exploatace spoje. Při vzniku nehomogenit typu CEZ a CDZ však může dojít ke snížení pevnosti i o více než 50%. V tomto ohledu se nejhorších výsledků dosahuje, pokud je svarový spoj normalizačně žíhán a popouštěn. Přídavný kov má zpravidla nižší obsah uhlíku, tím pádem se zde dosahuje i menšího prokalení a v porovnání se základním materiálem tedy i horších pevnostních charakteristik. Během normalizačního žíhání se zvyšuje nebezpečí vzniku CEZ a CDZ v důsledku přerozdělení uhlíku přes svarové rozhraní spoje. Z toho důvodu se obecně přijímá zásada svarové spoje pouze žíhat [7]. Jistá opatrnost je však nutná i při pouhém žíhání svarových spojů žárovevných ocelí. Toto nejčastěji probíhá v rozsahu teplot 620 – 750 °C. Tyto teploty se nachází blízko teplot  $A_1$  a u spojů typu ferit/austenit je při nich dosahováno největšího nauhličení austenitické oceli [7].

Svarový spoj uvažované kombinace ocelí je z hlediska přerozdělování intersticiálních prvků (C, N, B) strukturně stabilní tehdy, jsou-li termodynamické aktivity uvažovaných prvků v jedné i druhé oceli spoje stejné. To znamená, pokud pro spoj XX/YY za daných vnějších podmínek platí:

$$a_p^{XX} = a_p^{YY}, \quad (8)$$

kde  $a_p^i$  jsou termodynamické aktivity sledovaného prvku v jednotlivých ocelích. Intenzita přerozdělování pak roste a strukturní stabilita spoje klesá s rostoucím rozdílem

aktivit intersticiálních prvků mezi oceli tvořícími spoj. V podstatě existují dvě možnosti jak zabránit, popř. omezit, přerozdělování intersticiálních prvků (zejména uhlíku a dusíku) přes svarové rozhraní: buď úpravou chemického složení ocelí, nebo použitím difúzní bariéry.

První možnost spočívá ve volbě vhodné kombinace materiálů. V principu je možné toto spojit s úpravou a korekcemi chemického složení některé z ocelí spoje tak, aby se výsledný stav co nejvíce přiblížili rovnici (8). Toho lze nejnázne dosáhnout, pokud je ocel s vyšší aktivitou uhlíku (dusíku) legována prvky vytvářejícími stabilnější karbidy (nitridy) oproti legurám na opačné straně rozhraní. Vznikem stabilnějších karbidů a nitridů na straně spoje s vyšší aktivitou uhlíku resp. dusíku se snižuje jejich aktivita, tím dochází ke snížení rozdílu aktivit mezi oceli spoje. Tato možnost se běžně využívá u svarových spojů typu ferit/ferit. Druhou možností je vložení kovu nebo slitiny s nízkou rozpustností uhlíku a dusíku mezi dva svařované materiály nebo mezi základní materiál a svarový kov. Tato vrstva pak působí jako bariéra zabraňující difúzi C a N přes svarové rozhraní. Difúzní bariéry se používají zejména u svarových spojů typu austenit/ferit [7].

### 1.6.2 Difúzní bariéry

Pro zvýšení vysokoteplotní strukturní stability svarových spojů feritických a austenitických ocelí se využívá difúzních bariér. V principu se jedná o vložení vrstvy kovu s minimální rozpustností uhlíku mezi svařované materiály.

Důležitá je hodnota součinitele teplotní roztažnosti, tato hodnota musí ležet mezi hodnotami obou svařovaných ocelí, aby byla zároveň umožněna snazší relaxace vznikajících pnutí. Technické řešení tohoto problému je obecně známé. Materiálem vkládaným mezi feritickou a austenitickou ocel bývají nejčastěji slitiny na bázi niklu, popř. čistý nikl [35]. Méně známý je fakt, že tato bariéra není stoprocentně účinná. Hlavními parametry, které udávají účinnost bariéry, jsou její tloušťka, teplota a doba provozu spoje a také způsob tepelného zpracování spoje [7]. Z teoretických a experimentálních prací je zřejmé, že účinnost difúzní bariéry klesá tím více, čím delší je doba exploatace, a čím je vložena vrstva tenčí.

## 1.7 Výpočtová termodynamika

Termodynamika popisuje rovnovážný stav soustavy. Znalost rovnovážného stavu je nezbytný základ pro simulace fázových přeměn a pochodů, protože všechny soustavy mají snahu tohoto stavu dosáhnout. Ve výpočtové termodynamice (Computational thermodynamics – CT) se rovnovážný stav popisuje pomocí termodynamických funkcí závislých na teplotě, tlaku a složení. Tyto funkce mohou být extrapolovány také mimo oblast rovnovážného stavu, a pokud jsou začleněny do simulačního modelu, pak mohou poskytnout informace o hodnotách a gradientech termodynamických veličin v čase a prostoru mimo oblast stability fáze.

Termodynamické modely používané výpočtovou termodynamikou obsahují množství nastavitelných parametrů, které lze optimalizovat tak, jak přibývají experimentální data, teoretické modely a data získaná ab initio výpočty. CT je více flexibilní, má širší možnosti uplatnění pro výpočty reálných aplikací než často používané výpočty ab initio. Kvalita výsledků výpočtové termodynamiky je založena na shodě s experimentálními daty, která jsou také kritériem pro hodnocení kvality výsledků výpočtů ab initio.

## 1.8 CALPHAD

Jednou z možných metod výpočtu fázových rovnováh je semiempirická metoda CALPHAD, jejíž výpočty vyžadují přímou zpětnou vazbu na experimentální výsledky [36]. Termín CALPHAD původně znamená Calculation of Phase Diagrams, tedy výpočet fázových diagramů z termodynamických modelů za pomoci parametrů získaných z dostupných experimentálních dat. Technika CALPHAD (CALPHAD technique) představuje postup výběru modelů fází, které mohou být extrapolovány v určitém rozsahu složení a teplot, včetně metastabilní oblasti [37]. Metodou CALPHAD (CALPHAD method) se myslí užití všech dostupných experimentálních i teoretických dat k získání hodnot pro modely Gibbsovy energie vybrané pro každou jednotlivou fázi. Pro popis použití těchto modelů a parametrů obsažených v termodynamických databázích pro různé aplikace se vžil název výpočtová termodynamika.

Technika CALPHAD vznikla ve snaze zkombinovat data z termodynamiky, fázových diagramů a atomových vlastností, do jediného uceleného a konzistentního modelu [36, 38, 39]. V současné době se jedná o funkční a výkonnou metodu se širokým spektrem aplikací, pomocí které lze modelovat Gibbsovy energie a její derivace a která je využívána jak pro výpočet vlastností, tak k simulacím přeměn v reálných multikomponentních materiálech. Metoda CALPHAD je aplikovatelná všude, kde je požadován termodynamický popis soustavy [38].

Úspěšné používání metody CALPHAD je závislé na vývoji multikomponentních databází důsledně popisujících různé termodynamické funkce. Tyto musí být zodpovědně ověřovány s experimentálními daty [36]. Vytváření těchto databází představuje stále velmi náročný úkol vyžadující znalosti a zkušenosti. Existuje mnoho subjektivních faktorů, které ovlivňují výběr použitelných a důvěryhodných dat, z velkého množství experimentálních dat, které mohou být nadbytečné a nepoužitelné. Ještě více subjektivní je výběr v případě získávání dat pro fáze, jejichž parametry nejsou přesně známy, navíc jen v úzkém rozsahu složení a teplot. Rostoucí rozsah použití těchto databází vyžaduje nutně zpětnou vazbu a jejich stálé korekce a modifikace [38].

### Vícemřížkový model fáze

Základní filozofii pro matematický popis modelu vyjadřujícího Gibbsovu energii fází v termodynamické rovnováze vypracovali Hillert a Staffanson [40]. Sundman a Ågren [41]

model dále rozšířili a zobecnili. Model umožňuje vyjádřit Gibbsovu energii libovolné fáze o libovolném počtu složek [42].

Krystalová struktura fází je důležitá pro modelování jejich Gibbsovy energie prostřednictvím statistické termodynamiky. Vícemřížkový model fáze (Sub-lattice model) vychází z představy, že složky tvořící krystalickou fázi se v její struktuře vyskytují v několika typech poloh, které nejsou krystalograficky ekvivalentní [36, 38, 39, 43]. Všechny atomy v ekvivalentních pozicích mají stejné souřadnice vůči sousedním atomům. Soubor ekvivalentních poloh jednoho typu lze označit jako tzv. „podmřížku“. Z toho vyplývá, že jestliže jeden z těchto atomů může být substituován jiným atomem, pak celý soubor ekvivalentních poloh lze náhodně substituovat. Pro zjednodušení termodynamických modelů lze některé soubory ekvivalentních poloh s podobnými souřadnicemi zkombinovat a upravit do jediné podmřížky. Z tohoto pohledu lze na skutečnou krystalografickou mřížku pohlížet jako na superpozici několika podmřížek [36, 38, 39, 43]. Vzhledem k rozdílným fyzikálním vlastnostem jednotlivých složek a díky vzájemným interakcím, při obsazování často jednotlivé složky preferují jen určitý typ podmřížky. Obsazení podmřížek fáze se z pohledu složení zapisuje analogickým způsobem jako chemický vzorec stechiometrické sloučeniny [43]. Zde je vhodné upozornit, že jako "složka" se označují nejen chemické prvky, ale také podmřížkové vakance, v některých případech také sloučeniny [38, 43].

Výhodou modelu je, že není omezen pouze na krystalické látky, ale lze ho úspěšně použít také např. na taveniny či plynné fáze [38, 42]. Počet podmřížek, které tvoří model fáze, vychází z její krystalové struktury. Z té je odvozeno jaké složky budou každou podmřížku tvořit. Tavenina bude tvořena jednomřížkovým modelem, protože se předpokládá rovnocenné postavení všech prvků v tavenině. Austenit a ferit bude tvořit model dvoumřížkový, jednu podmřížku budou tvořit kovové atomy, druhou (všechny intersticiální polohy) uhlík, dusík a vakance. Karbid  $M_{23}C_6$  popisuje trojmřížkový model, kovové atomy jsou rozděleny do dvou podmřížek a třetí podmřížku tvoří pouze uhlík [42].

Obecný zápis molární Gibbsovy energie  $G_m^j$  fáze  $j$  (index  $j$  bude pro přehlednost níže vynechán), vycházející z modelu Sundmana a Ågreny [41] a platící pro obecnou termodynamickou soustavu obsahující libovolný počet složek a podmřížek, může vypadat následovně:

$$G_m = G_{ref} + G_{id} + G_E + G_{mg} + \dots, \quad (9)$$

kde  $G_{ref}$  je referenční hladina molární Gibbsovy energie fáze,  $G_{id}$  je příspěvek ideálního míšení,  $G_E$  je dodatková Gibbsova energie vyjadřující termodynamickou neidealitu,  $G_{mg}$  je příspěvek magnetických vlastností fáze.

K vyjádření jednotlivých příspěvků pro molární Gibbsovu energii fáze v podmřížkovém modelu pomocí vztahu (9) se zavádí tzv. molární mřížkové podíly (Site fraction) [36, 42]. Molární mřížkový podíl určuje obsah složky  $i$  v podmřížce  $k$ :

$$y_i^k = \frac{n_i^k}{\sum_{i=1}^s n_i^k}, \quad (10)$$

kde  $\mathbf{n}_i^k$  je počet molů složky  $i$  v podmřížce  $k$ . Celkové obsazení podmřížek je pak možné matematicky zapsat jako matici  $\mathbf{Y}$ :

$$\mathbf{Y} = \begin{pmatrix} y_1^1 & y_2^1 & \cdots & \cdots & \cdots & y_s^1 \\ y_1^2 & y_2^2 & \cdots & \cdots & \cdots & y_s^2 \\ \cdots & \cdots & \cdots & y_i^k & \cdots & \cdots \\ y_1^c & y_2^c & \cdots & \cdots & \cdots & y_s^c \end{pmatrix}. \quad (11)$$

Každý řádek matice reprezentuje jednu podmřížku a každý sloupec jednu složku v dané fázi. Přičemž pro mřížkové molární podíly platí:

$$\sum_{i=1}^s y_i^k = 1. \quad (12)$$

První člen výrazu (9) je referenční hladina Gibbsovy energie fáze (někdy nazývaná Gibbsova energie mechanické směsi) a její hodnota odpovídá hypotetické molární Gibbsově energii fáze před promíšením složek v podmřížkách:

$$G_{ref} = \sum_I P_I(\mathbf{Y}) \cdot G_I^0, \quad (13)$$

kde  $\mathbf{G}_I^0$  je tzv. mřížková stabilita, tj. molární Gibbsova energie látky  $I$ , která má krystalografickou strukturu identickou s popisovanou fází, ale každou podmřížku zaplňuje pouze jediná složka z výběru možných složek podmřížku obsazujících. Je-li dílčí podmřížka  $k$  preferována  $s_k$  složkami, existuje celkem  $\prod_{k=1}^c s_k$  takových látek. Výraz  $\mathbf{P}_I(\mathbf{Y})$  je vahou mřížkové stability  $\mathbf{G}_I^0$  a spolu s ní udává normalizovaný příspěvek látky  $I$  k referenční hladině Gibbsovy energie fáze. Tento výraz tvoří součin molárních mřížkových podílů složek definovaných indexem  $I$ . Mřížková stabilita struktury  $\mathbf{G}_I^0$  je dostupná z experimentálních termodynamických dat, nebo je z nich extrapolovatelná pokud se jedná o reálnou látku. Principiálně lze tuto energii získat také z kvantově chemických výpočtů [44].

Druhý člen v rovnici (9) vyjadřuje příspěvek ideálního míšení ke Gibbsově energii fáze:

$$G_{id} = RT \cdot \sum_{k=1}^c \left( a_k \cdot \sum_{i=1}^s (y_i^k \cdot \ln y_i^k) \right), \quad (14)$$

kde veličina  $a_k$  je stechiometrický koeficient podmřížky  $k$ ,  $\mathbf{R}$  je univerzální plynová konstanta a  $\mathbf{T}$  je absolutní teplota.

Třetí člen výrazu (9) definuje dodatkovou Gibbsovu energii, která má původ v neideálním chování fáze, resp. jedná se o příspěvek vzájemné termodynamické interakce složek fáze k celkové Gibbsově energii. Pro tento příspěvek platí:



$$G_E = \sum_{Z \geq 1} \sum_{IZ} P_{IZ}(Y) \cdot L_{IZ}, \quad (15)$$

kde  $IZ$  je identifikátor interakce. Výraz  $\mathbf{P}_{IZ}(\mathbf{Y})$  může být libovolnou kombinací mřížkových molárních podílů  $y_i^k$  definovanou identifikátorem  $IZ$  a parametr  $\mathbf{L}_{IZ}$  je interakční termodynamický parametr  $Z$ -tého řádu platící pro tuto kombinaci složek. Příspěvky prvního řádu odpovídají binární interakci ( $Z=1$ ). K vystižení závislosti interakčního parametru prvního řádu na složení se užívá Redlich-Kisterův rozvoj [36, 38, 39, 45]. Pokud u složitějších vícesložkových fází nestačí popis dodatkové energie interakcemi 1. řádu, zahrnují se do výrazu interakce ternární ( $Z=2$ ) a vyšší ( $Z>2$ ).

Čtvrtý člen rovnice (9) je magnetický příspěvek k celkové Gibbsově energii [46-48], je definován vztahem:

$$G_{mg} = RT \ln(\beta + 1) \cdot f(\tau), \quad (16)$$

kde  $\tau = T/T_C$ .  $T_C$  je kritická teplota magnetického uspořádání fáze (tj. Curie teplota pro feromagnetické fáze nebo Neelova teplota pro fáze antiiferomagnetické).  $\beta$  je průměrný atomární magnetický moment a funkce  $f(\tau)$  je funkcí redukované teploty, její tvar je dán polynomem odvozeným Hillertem a Jarlem [46].

### Podmínky fázové rovnováhy

Dva základní způsoby jak vypočítat řešení fázové rovnováhy je použití integrální nebo diferenciální podmínky fázové rovnováhy.

Integrální podmínka fázové rovnováhy odpovídá minimu celkové Gibbsovy energie uzavřené soustavy. Lze ji vyjádřit vztahem pro celkovou molární Gibbsovu energii soustavy za konstantního tlaku, teploty a celkového složení:

$$G_m^C = \sum_{j=1}^f p^j G_m^j(p, T, X_{i=1,s}^C) \quad G_m^C \Rightarrow \min., \quad (17)$$

kde  $\mathbf{G}_m^j$  je molární Gibbsova energie fáze  $j$  závislá na teplotě, tlaku a složení fáze. Její hodnota je získaná pomocí vhodného termodynamického modelu fáze.  $\mathbf{p}^j$  je molární podíl fáze  $j$  a  $f$  je počet fází v rovnováze. Rovnovážný stav odpovídá nejnižší možné Gibbsově energii soustavy, řešení fázové rovnováhy se získá nalezením minima pro celkovou molární Gibbsovu energii soustavy  $\mathbf{G}_m^C$ . Matematicky jde o podmíněnou minimalizaci účelové funkce  $\mathbf{G}_m^C$ . Řešení je možné s použitím vhodných matematických metod.

Diferenciální podmínka pro řešení fázové rovnováhy vychází z rovnosti chemických potenciálů každé složky ve všech fázích soustavy nacházející se ve stavu termodynamické rovnováhy [39]. Předpokládá se opět znalost závislosti molární Gibbsovy energie fáze  $\mathbf{G}_m^j$  na teplotě, tlaku a složení. Pro chemický potenciál složky  $i$  ve fázi  $j$  platí:

$$\mu_i^j = \left( \frac{\partial G^j}{\partial n_i^j} \right)_{p,T, n_{l \neq i}} = \left( \frac{\partial G_m^j}{\partial x_i^j} \right)_{p,T, n_{l \neq i}} \quad (18)$$

Spočtením chemických potenciálů pro každou složku v každé fázi soustavy a porovnáním jednotlivých hodnot potenciálů pro stejné složky, se získají rovnice matematického vyjádření diferenciální podmínky fázové rovnováhy, ty lze zapsat ve tvaru:

$$\mu_i^1 - \mu_i^j = \Delta_i^j \quad j = 2, \dots, f \quad (19)$$

Jejich počet je  $s \cdot (f - 1)$ . Matematicky se při použití diferenciální podmínky hledá řešení soustavy nelineárních rovnic, přičemž se hledá takové složení fází, aby hodnoty chemických potenciálů ve výrazech (19) byly takové, že platí  $\Delta_i^j = 0$ . Namísto chemických potenciálů je možné vyjádřit soustavu rovnic také pomocí termodynamických aktivit složek ve fázích  $a_i^j$  [36, 38, 39].

Výpočet aktivity se pak provádí pomocí výrazu:

$$a_i^j = \exp\left(\frac{\mu_i^j - \mu_i^0}{RT}\right) \quad (20)$$

kde  $\mu_i^0$  je standardní chemický potenciál složky  $i$  ve standardním fázovém stavu.

Při použití kterékoli podmínky fázové rovnováhy musí řešení vyhovovat podmínkám zákona zachování hmotnosti, náboje a stechiometrie. Z praktických důvodů jednodušší aplikace ve většině dostupných softwarů pro řešení fázových rovnováh se častěji používá integrální podmínka fázové rovnováhy.

### 1.8.1 ThermoCalc

Jedná se o software, který umožňuje všechny běžné operace, se kterými se lze setkat při práci s termodynamickými daty, výpočty fázových a chemických rovnováh v neideálních soustavách. Počtem fází ani počtem složek není prakticky omezen. Obsahuje většinu nejčastěji používaných modelů fází, mimo jiné vícemřížkový model, model uspořádané fáze, model CVD, atd. Soubor programů umožňuje řešit mimo běžných výpočtů fázových a chemických rovnováh i problémy spojené s depozicí z plynné fáze, simulace tuhnutí, výpočty a predikce vícesložkových fázových diagramů, reakce v plynné fázi, apod. Program pracuje za pomoci rozsáhlých databází čistých prvků, sloučenin a jejich roztoků zahrnujících termodynamické funkce ( $S$ ,  $H$ ,  $C_p$ ,  $G$ ,  $A$ ). Databáze (na bázi SGTE s více nežli 200 typy fází a 3000 složkami) jsou zaměřeny na slitiny kovů, lehké slitiny, oceli, keramiku, směsi oxidů, strusky, vodné roztoky, polovodiče či geochemické soustavy. Ve spojení s programem DICTRA je možné simulovat také difúzní řízené děje ve vícesložkových soustavách: posuv fázového rozhraní, hrubnutí částic, nadusičování, nauhličení, bezdifúzní transformace. Tento soubor programů umožňuje také assessment termodynamických parametrů fází. V současnosti se jedná o soubor programů s nejvyššími užitnými vlastnostmi v oblasti řešení rovnováhy a kinetiky fázových transformací [49].

## 1.9 Hodnocení strukturní stability svarových spojů s využitím výpočtové termodynamiky

Principiálně postup práce při posuzování strukturní stability heterogenních svarových spojů za pomoci příslušného softwaru spočívá ve výběru vhodné databáze, dále v zadání chemického složení vyšetřované soustavy s následným výběrem předpokládaných typů fází a rozsahu teplot, tlaků a koncentrací zajímavých pro řešení. Zde může často docházet k zanesení prvních chyb do výpočtu, neboť z důvodu zjednodušení a zkrácení doby výpočtu je běžnou praxí zanedbání vlivu chemických prvků, které jsou ve slitině obsaženy ve výrazně nízkých koncentracích, resp. jsou pouze nečistotami. Vliv konkrétního prvku na chování soustavy však může být nestandardní, a proto je nutno volit podstatné prvky velmi důsledně. Podobná pravidla platí také pro výběr pravděpodobných fází. Větší množství zadaných prvků a fází samozřejmě zvyšuje množství možných interakcí a tím se následně prodlužuje strojní čas nutný pro výpočet. Z praktických důvodů je také vhodné omezit výpočet pouze do intervalu např. provozně zajímavých teplot, či koncentrací. Samostatnou kapitolou je volba vhodné a dostatečně přesné databáze.

Základním výstupem, požadovaným při řešení strukturní stability žáropevných materiálů a jejich svarových spojů pomocí výpočtového modelování, je fázový diagram. Standardně se získává pseudo-binární, fázový diagram v souřadnicích teplota – koncentrace sledovaného prvku (zpravidla uhlík nebo dusík). Rozsah teplotní i koncentrační osy je omezen do aplikačně zajímavého intervalu hodnot. Získané informace slouží pro formulaci základních, spíše kvalitativních, úvah o materiálu.

Na základě fázového složení materiálu lze kvalitativně predikovat jeho mechanické vlastnosti v rozsahu sledovaných teplot. Polohy čar překrystalizace a rozpustnosti jednotlivých fází slouží k návrhu optimálního způsobu tepelného zpracování materiálu vzhledem k vyžadované aplikaci a k určení rozumného rozsahu teplot použitelnosti. Ze změn fázového složení v závislosti na obsahu sledovaného chemického prvku pak lze posoudit změny mechanických vlastností v jednotlivých oblastech heterogenního svarového spoje způsobené difúzním přerozdělením jednotlivých legujících prvků přes svarové rozhraní.

V dalším kroku řešení jsou spočítány tzv. „property diagrams“, které již podávají přesné kvantitativní výsledky. Pro posouzení strukturní stability základních materiálů slouží digramy udávající pro konkrétní chemické složení závislost podílu jednotlivých fází na teplotě, případně teplotní závislost chemického složení sledované fáze.

Pro hodnocení heterogenních svarových spojů pak slouží jako základ výpočet teplotní závislosti termodynamické aktivity sledovaných legujících prvků (uhlíku a dusíku) v základních materiálech. Protože směr a velikost gradientu termodynamické aktivity udává směr a hnací sílu difúze prvku přes svarové rozhraní, je hodnota aktivity jedním z nejdůležitějších výsledků pro posouzení strukturní stability svarových spojů.

Property diagram v souřadnicích koncentrace – podíl fází pak predikuje průběh změn mikrostruktury v oblasti svarového rozhraní ovlivněné redistribucí legujících prvků.

Přesné hodnoty množství fází, chemického složení jednotlivých fází a aktivity jednotlivých legujících prvků pro konkrétní chemické složení a teplotu jsou získávány prostým výpisem hodnot vypočtených pro stav rovnováhy.

Ke zjištění míry přerozdělení legujících prvků přes svarové rozhraní se užívá výpočtů pomocí kinetických databází (např. v programu DICTRA). Zde se získává především profil přerozdělení legujících prvků přes svarové rozhraní za dané teploty.

Všechny výsledky výpočtů jsou průběžně srovnávány s výsledky strukturní analýzy laboratorních vzorků podrobených dlouhodobé vysokoteplotní expozici. Na vzorcích se po metalografickém zpracování provádí pomocí standardních postupů vyhodnocování fázového složení, chemické analýzy jednotlivých fází a kontrola mechanických vlastností.

Při sloučení výsledků výpočtů pomocí metod výpočtové termodynamiky s experimentálními daty lze získat komplexní poznatky o chování materiálu za definovaných podmínek. Na základě těchto poznatků lze velmi dobře posoudit míru dlouhodobé strukturní stability žárovečných materiálů a jejich svarových spojů.

Lze říci, že z hlediska kvalitativního jsou výsledky snadno dosažitelné, ale přesné kvantitativní výsledky nemusí být snadné získat. Získání přesných výsledků vyžaduje jednak vhodnou a dostatečně přesnou databázi a také jisté zkušenosti v práci se softwarem. V neposlední řadě je nutná zpětná vazba na cílený experiment, který lze však díky zpětné vazbě na výpočet často výrazně zjednodušit či časově zkrátit.

Samozřejmou nevýhodou výpočtového modelování je fakt, že software pracuje pouze s daty obsaženými v databázích. Jako snad u všech metod výpočtového modelování tak jsou i u metody CALPHAD výsledky ovlivnitelné spolehlivostí a zkušenostmi uživatele. Velkým omezením výpočtů termodynamických rovnováh je fakt, že většina softwarů uvažuje pouze termodynamické předpoklady bez uvážení předpokladů kinetických. Protože software pro výpočtovou termodynamiku neuvažuje kinetiku probíhajících procesů, ale uvažuje pouze termodynamicky nejpravděpodobnější výsledek, tedy fázové složení materiálu nejbližší rovnováze, ve výsledku bude ze dvou pravděpodobných fází obsažena pouze ta, která je za daných podmínek termodynamicky stabilnější (tedy má nižší hodnotu Gibbsovy energie).

## 2 Cíle disertační práce

Práce rozšiřuje a prohlubuje aplikace výpočtového modelování při studiu strukturní stability heterogenních svarových spojů austenitických a feritických/martenzitických žárovevných ocelí využitím metody CALPHAD (software ThermoCalc). Výsledky modelování jsou verifikovány strukturními rozbory a měřením tvrdostí.

Hlavním cílem disertační práce je:

1. Studium strukturní stability progresivních žárovevných ocelí a jejich svarových spojů, které zahrnuje:
  - Výpočty fázového složení žárovevných ocelí 316Ti, P92, MA 956, včetně výpočtu teplotní závislosti aktivity uhlíku a dusíku
  - Experimentální ověření výsledků uvedených termodynamických výpočtů
2. Studium strukturní stability svarových spojů 316Ti/P92 a MA 956/316Ti, které zahrnuje:
  - Měření redistribuce uhlíku proměřením koncentračních profilů uhlíku a substitučních legujících prvků přes svarová rozhraní spojů
  - Zevrubné strukturní rozbory zejména v HAZ studovaných spojů
  - Měření průběhu mikrotvrdosti přes svarová rozhraní spojů
3. Rozbor možností využití získaných výsledků k predikci strukturní stability reálných heterogenních svarových spojů

### 3 Experimentální materiál a použité metody

Ke studiu byly vybrány následující typy ocelí:

**P92** jako zástupce modifikovaných 9-12% Cr ocelí. Jedná se v současné době o jednu z nejpoužívanějších ocelí v energetickém průmyslu při výrobě turbín s USC parametry páry [51, 52].

**316Ti** patří do skupiny stabilizovaných austenitických ocelí. Jedná se o ocel použitelnou pro teploty do 800°C v silně korozním prostředí [53].

**MA 956** je představitel moderních žárovevých ocelí se sníženým aktivačním průřezem (RAFM) využívajících disperzního zpevnění oxidy yttria (ODS), které byly vyvinuty pro potřeby jaderné energetiky. Tyto oceli kombinují vynikající žárovevost s výbornou odolností proti oxidaci, přičemž jsou podstatně méně náchylné na radiační zkrěhnutí [54].

Chemické složení použitých materiálů udává Tab. 1

**Tab. 1** Chemické složení studovaných ocelí (hm. %)

Ocel	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Al	V	W	Ti	Nb	N	Y
<b>316Ti</b>	0,02	17,10	11,80	2,25	1,83	0,60		0,14		0,19	0,020	0,014	
<b>P92</b>	0,09	8,96	0,36	0,40	0,52	0,34		0,23	1,50		0,045	0,044	
<b>MA 956</b>	0,01	20,87					2,44			0,31			0,3

Ocel P92 byla použita ve stavu po zušlechtní 1060 °C/vzduch, 760 °C/vzduch. Ocel 316Ti byla dodána ve stavu po rozpouštěcím žhání a tváření za studena. Ocel MA 956 byla ve stavu po rekrystalizaci. Z dodaných materiálů byly vyrobeny dva typy heterogenních svarových spojů kombinujících austenitickou a feritickou/martenzitickou ocel.

První studovaný spoj 316Ti/P92 představuje progresivní kombinaci materiálů s dobrým potenciálem k použití v tepelných elektrárnách s USC parametry páry. Protože hlavní předpokládaný problém při použití tohoto typu svarového spoje bude představovat redistribuce intersticiálních prvků (C, N) přes svarové rozhraní, byly vzorky spoje 316Ti/P92 připraveny jako laboratorní difúzní článek. Pro přípravu difúzních článků byla použita osvědčená metodika [7]. Z dodaných materiálů byly vyrobeny válcové vzorky, jejichž jedna základna byla metalograficky vyleštěna. Po přiložení vyleštěných ploch k sobě a přitlačení, byly vzorky pod ochrannou atmosférou svařeny průchodem elektrického proudu.

Výhodou takto připravených vzorků je ostré a dobře definované svarové rozhraní na počátku vysokoteplotní expozice, které umožňuje velmi dobře posoudit vliv probíhajících difúzních jevů na mikrostrukturu a vlastnosti v okolí svarového rozhraní.

Druhý studovaný typ svarového spoje MA 956/316Ti představuje kombinaci progresivních materiálů použitelných v jaderné energetice spojených s moderní technologií svařování elektronovým svazkem. Svaření vzorků elektronovým svazkem bylo zvoleno z toho

důvodu, že touto metodou tavného svařování vyrobený laboratorní spoj více odpovídá reálnému svarovému spoji než výše uvedené spoje odporové, přitom však elektronový svazek umožňuje vyrobiť dostatečně malé laboratorní vzorky [55]. Vzorky byly připraveny na ÚPT AV ČR v Brně obvodovým svařením pomocí zařízení FOCUS MEBW-60/2. Použité parametry svařování byly následující: urychlovací napětí 55kV, proud 15 mA a rychlost posuvu elektronového svazku 10 mm/s.

Vyrobene laboratorní svarové spoje byly zataveny do evakuovaných křemenných trubic a dlouhodobě žíhány za podmínek uvedených v Tab. 2. Parametry žíhání byly zvoleny na základě předchozích zkušeností a údajů publikovaných v literatuře [56].

**Tab. 2** Teploty a doby žíhání jednotlivých sérií vzorků

Série	316Ti/P92					MA 956/316Ti			
	A	B	C	D	E	EB 1	EB 2	EB 3	PWHT
Teplota (°C)	500	600	650	750	1050	650	750	800	750
Čas (h)	1000	160	100	60	8	1000	100	50	3

Vzorek označený PWHT byl tepelně zpracován v ochranné atmosféře argonu a ochlazen na vzduchu. Režim tepelného zpracování tohoto vzorku byl volen tak, aby odpovídal běžnému režimu PWHT v současnosti používaných žárovevných ocelí a jejich svarových spojů [57, 58]. Ostatní vzorky byly po uplynutí doby žíhání rychle ochlazený vhozením do vody. Vyžíhané resp. tepelně zpracované vzorky byly rozřezány kolmo na plochu svarového rozhraní. Vzniklé plochy byly zpracovány standardními metalografickými postupy a podrobeny strukturní analýze. Mikrostruktura byla hodnocena nejdříve pomocí světelné mikroskopie (Olympus GX 51) a rastrovací elektronové mikroskopie (Philips XL30, Zeiss ULTRA plus). Chemické složení fází bylo zjišťováno pomocí energiově disperzní analýzy EDS (EDAX, Oxford X-max). Mechanické vlastnosti v okolí svarového rozhraní byly hodnoceny měřením profilu mikrotvrdosti HV 0,1 ve směru kolmém na svarové rozhraní pomocí automatického mikrotvrdoměru Leco LM 247AT. Redistribuce uhlíku přes svarové rozhraní byla stanovena vlnově disperzní analýzou WDS (Oxford Wave) ve směru kolmém na svarové rozhraní. Jako standard uhlíku byl použit cementit. Za pomoci plošné analýzy EDS byl proveden mapping chemického složení fází ve svarovém kovu spoje MA 956/316Ti.

Souběžně s experimentálními pracemi byly prováděny výpočty fázových rovnováh pomocí software ThermoCalc verze Q, za použití termodynamické databáze Steel16 [59]. Výpočty byly provedeny pro chemické složení uvedené v tabulce 1. Ve výpočtech pro ocel MA 956 a svarový kov spoje MA 956/316Ti byl zanedbán obsah  $Y_2O_3$ , protože nebyla k dispozici vhodná termodynamická databáze obsahující yttrium. Oxidy  $Y_2O_3$  byly tedy ve výpočtech uvažovány jako stabilní neměnná fáze. Pro výpočet rovněž nebyl uvažován vliv nečistot a doprovodných prvků ve studovaných ocelích. Výpočtem byly pro jednotlivé oceli získány tyto informace: tvary pseudobinárních fázových diagramů, teplotní závislosti

termodynamické aktivity uhlíku a dusíku, závislosti fázového složení na teplotě a chemické složení matrice a minoritních fází.

Výsledky výpočtů byly srovnávány s výsledky strukturní analýzy a s daty publikovanými v literatuře [50].



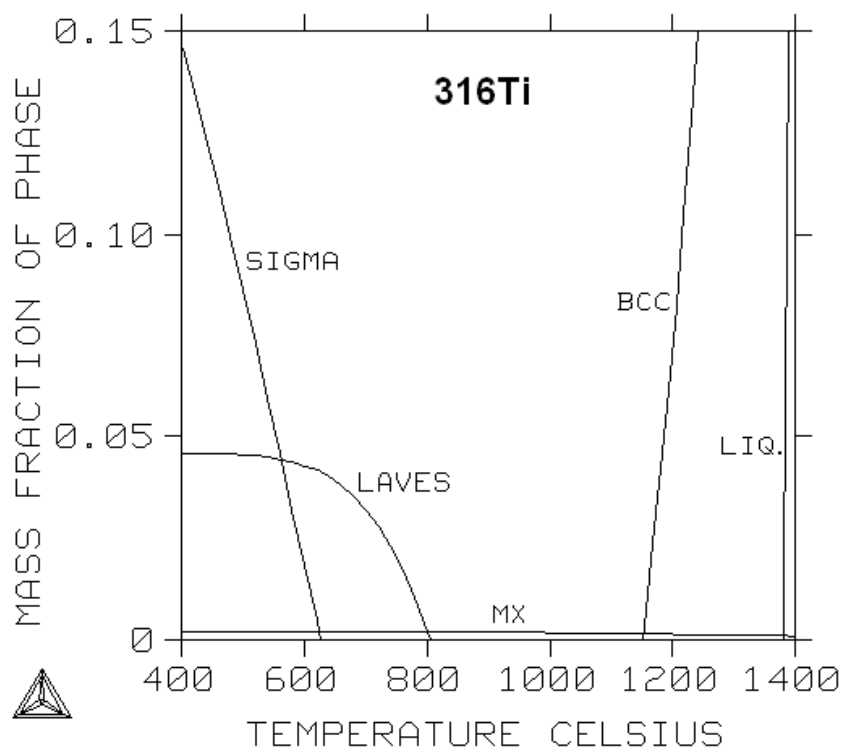
## 4 Experimentální výsledky

### 4.1 Základní materiály

Modelováním fázových rovnovah bylo určeno rovnovážné fázové složení studovaných materiálů a jeho změny v aplikačně zajímavém rozsahu teplot. Na základě výpočtů pak byly formulovány základní úvahy o chování studovaných svarových spojů.

#### 4.1.1 Ocel 316Ti

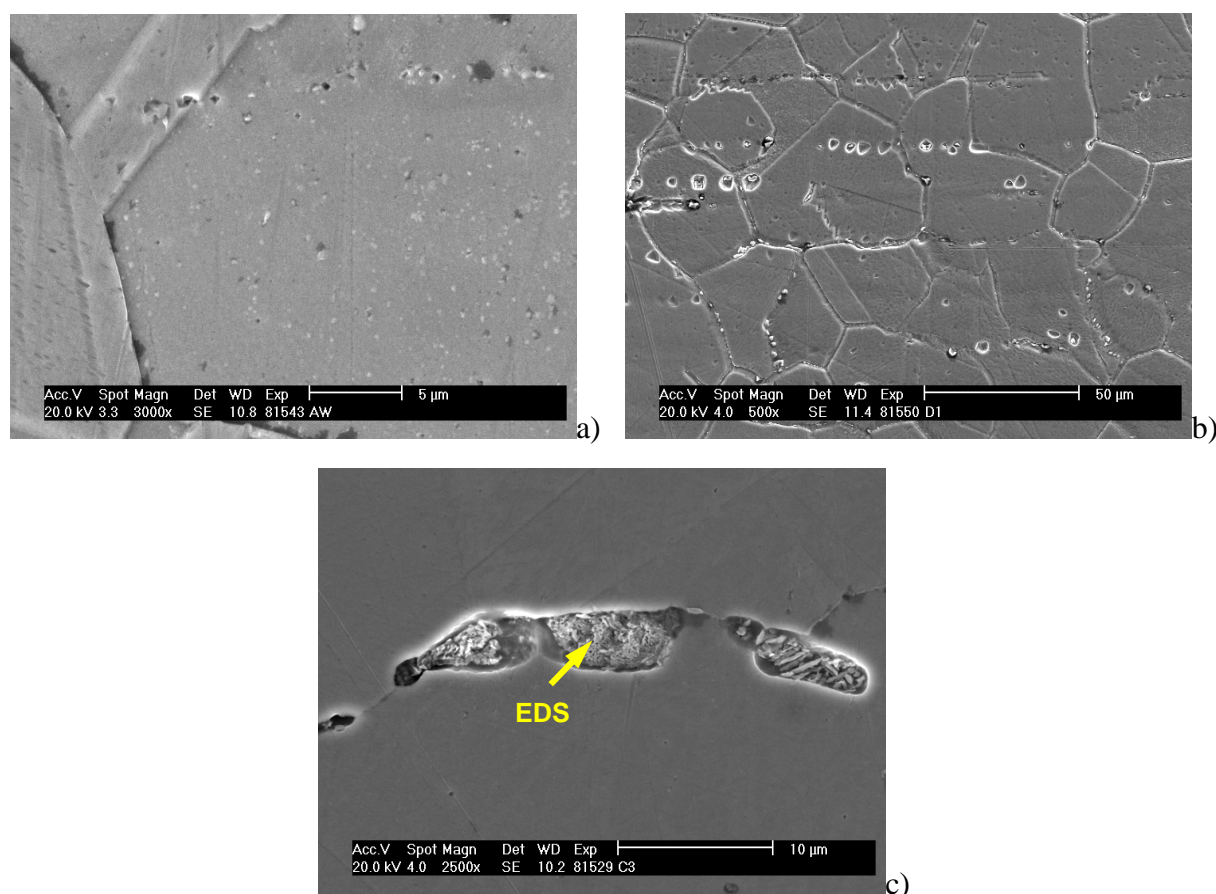
Podle výpočtů (Obr. 1) je ocel tvořena austenitickou matricí. Do teploty asi 600 °C je hlavní minoritní fází v matrici intermetalická  $\sigma$ -fáze, její obsah však s rostoucí teplotou relativně prudce klesá, při teplotách nad 650 °C by se už neměla vyskytovat. Lavesova fáze je stabilní do 800 °C, přičemž její obsah je přibližně do 600 °C téměř konstantní, poté s rostoucí teplotou plynule ubývá, ve struktuře je dále nízký obsah karbonitridu MX (Ti(C,N)), jeho množství je do teploty asi 1000 °C prakticky konstantní, malé množství je stabilní až nad teplotu tavení. Od teploty asi 1170 °C dochází k překrystalizaci na ferit.



**Obr. 1** Vypočtená závislost fázového složení oceli 316Ti na teplotě

Metalografickým rozbořem bylo zjištěno, že struktura oceli 316Ti ve výchozím stavu byla tvořena austenitickou matricí s vysokým podílem nitridů titanu, intermetalické fáze byly převážně pozorovány jako jemná disperze uvnitř austenitických zrn (Obr. 2a). Malé množství

hrubších intermetalických fází bylo vyloučeno v podobě nesouvislých řádků rovnoběžných se směrem tváření polotovaru. V průběhu žíhání byl pozorován vzrůstající obsah intermetalických fází v austenitické matici s rostoucí teplotou. K jejich urychlené precipitaci postupně docházelo na hranicích zrn za současného výrazného hrubnutí dříve vyloučených částic. Za teploty 750 °C částice intermetalických fází vytvořily na hranicích zrn téměř souvislé řetězce drobných částic, zatímco z vyřádkovaných intermetalických fází vznikly hrubší řetězce (Obr. 2b). Pozorováním pomocí SEM se ukázalo, že tyto hrubě vyloučené intermetalické fáze jsou ve skutečnosti shluky drobných ostrohranných částic deskovitého tvaru (Obr. 2c). Jejich chemické složení měřené analýzou EDS udává Tab. 3. Při teplotě 1050 °C došlo k úplnému rozpuštění intermetalických fází. Vyskytující se karbonitridy titanu s typickou morfologií byly na základě EDS analýzy identifikovány jako téměř čisté nitridy titanu TiN (Tab. 3). Jejich obsah v souladu s výpočtem zůstal prakticky konstantní při všech testovaných podmínkách žíhání.



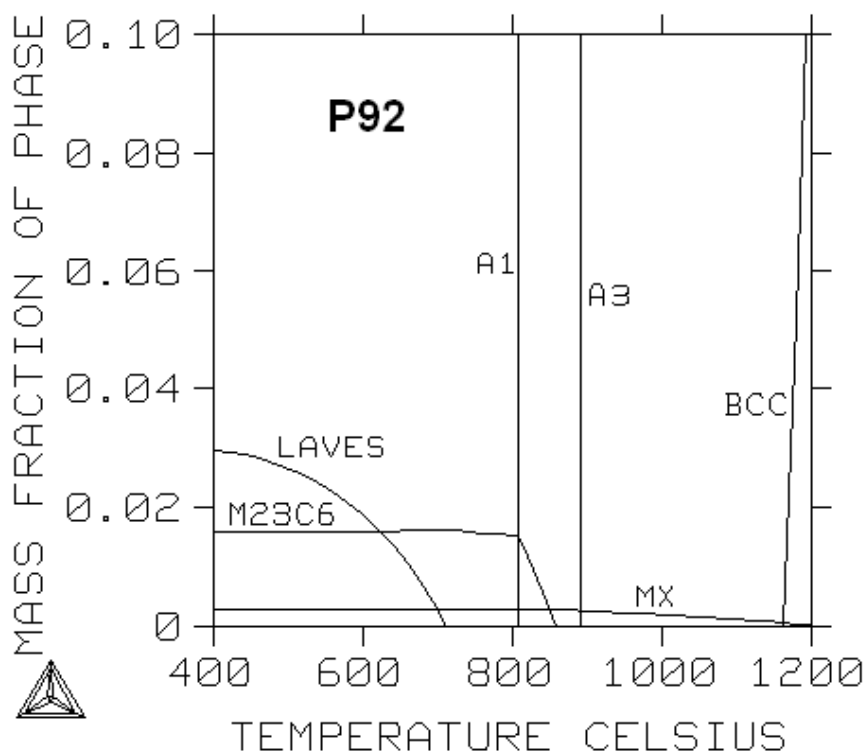
**Obr. 2** Morfologie intermetalických fází ve struktuře oceli 316Ti: a) nežíhaný stav, b) stav po žíhání 750 °C/60 h, c) detail intermetalických fází vyloučených v podobě řádků

**Tab. 3** Chemické složení minoritních fází v oceli 316Ti (at.%)

Prvek	Cr	Fe	Mn	Mo	Ni	Si	Ti	N	V
TiN	0,78	0,82					50,13	48,27	
Intermetalické fáze	38,58	47,95	2,21	3,93	5,78	0,92			0,63

#### 4.1.2 Ocel P92

Na základě výpočtů (Obr. 3) by ocel P92 měla být tvořena feritickou maticí (resp. martenzitickou za pokojové teploty). Z minoritních fází je do asi 600 °C v matici dominantní Lavesova fáze, s rostoucí teplotou její obsah monotónně klesá a při asi 720 °C dochází k jejímu úplnému rozpuštění. Obsah karbidu  $M_{23}C_6$  je víceméně konstantní až do teploty  $A_1$ , tedy asi do 810 °C, nad touto teplotou rychle ubývá, za teploty asi 840 °C je zcela rozpuštěn. Dále se ve struktuře vyskytují karbonitridy MX, které jsou stabilní až do teploty 1200 °C, přičemž od teploty  $A_1$  s rostoucí teplotou jejich obsah pozvolna klesá. Nad teplotou 1150 °C vzniká ve struktuře  $\delta$ -ferit.

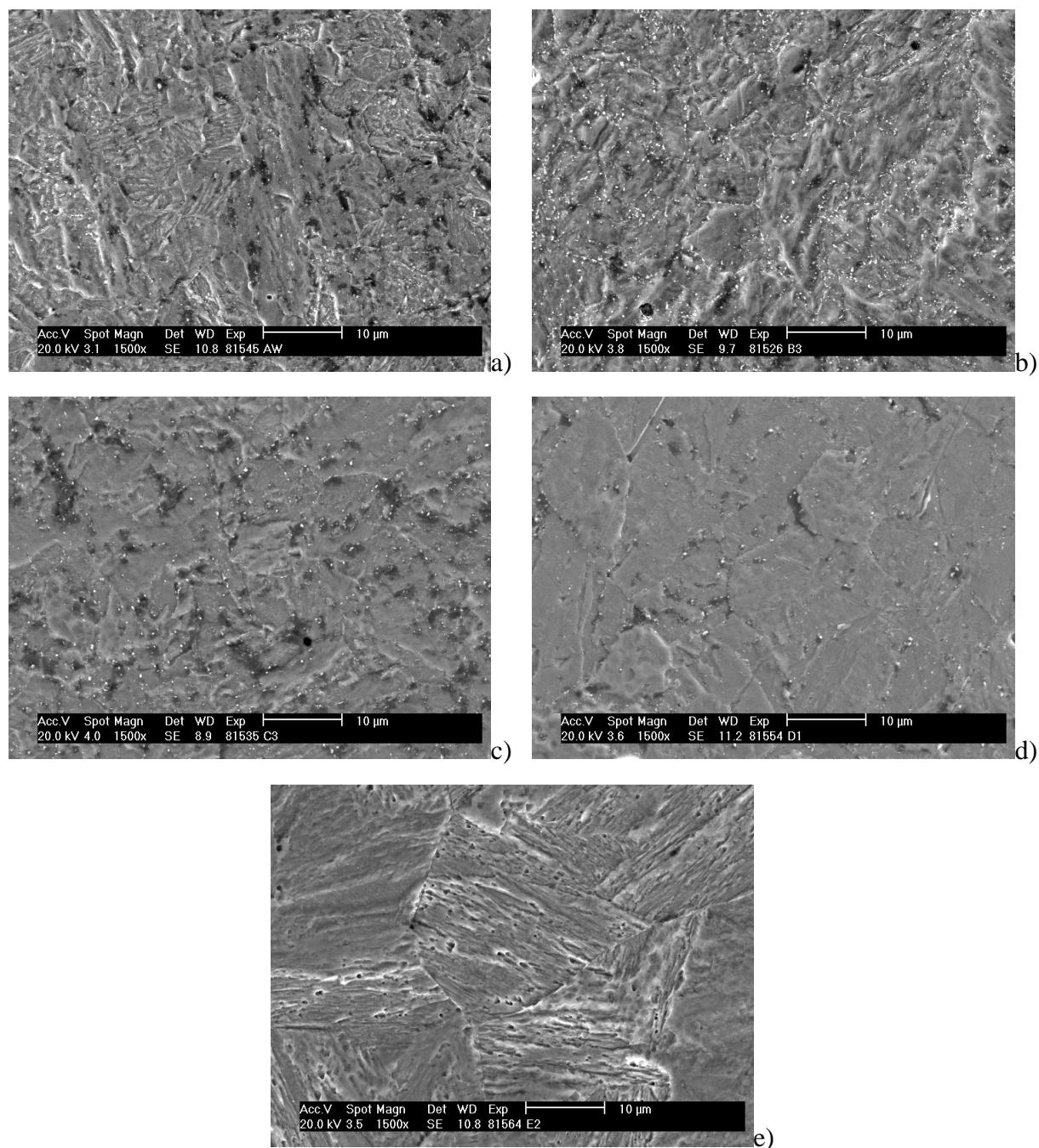


**Obr. 3** Vypočtená závislost fázového složení oceli P92 na teplotě

Metalografický rozbor potvrdil, že výchozí struktura byla tvořena homogenní martenzitickou maticí s vysokým podílem částic minoritních fází. Tyto byly vyloučeny v podobě drobných částic rozptýlených v matici (Obr. 4a). Do 650 °C nebyly změny mikrostruktury výrazné. Nicméně, za teploty 600 °C bylo oproti výchozímu stavu pozorovatelné výrazně zvýšené množství částic na hranicích původních austenitických zrn. Drobné částice zde měly tendenci tvořit souvislé řetízky (Obr. 4b).

Při teplotě 650 °C byla již pozorovatelná rekrystalizace matrice, současně došlo k rozpuštění částic vyloučených na hranicích původních austenitických zrn. Částice vyloučené uvnitř zrn zůstaly víceméně stabilní z hlediska velikosti, byl však pozorovatelný jejich mírný úbytek (Obr. 4c). Za teploty 750 °C byla v důsledku rekrystalizace a rozpouštění minoritních částic původní martenzitická matrice nahrazena feritickou maticí s nízkým obsahem minoritních částic (Obr. 4d). Za teploty 1050 °C již byla matrice plně austenitická, což se

po rychlém ochlazení vzorků projevilo vznikem hrubého martenzitu. Výskyt minoritních částic (karbonitridů MX) byl pouze ojedinělý (Obr. 4e).

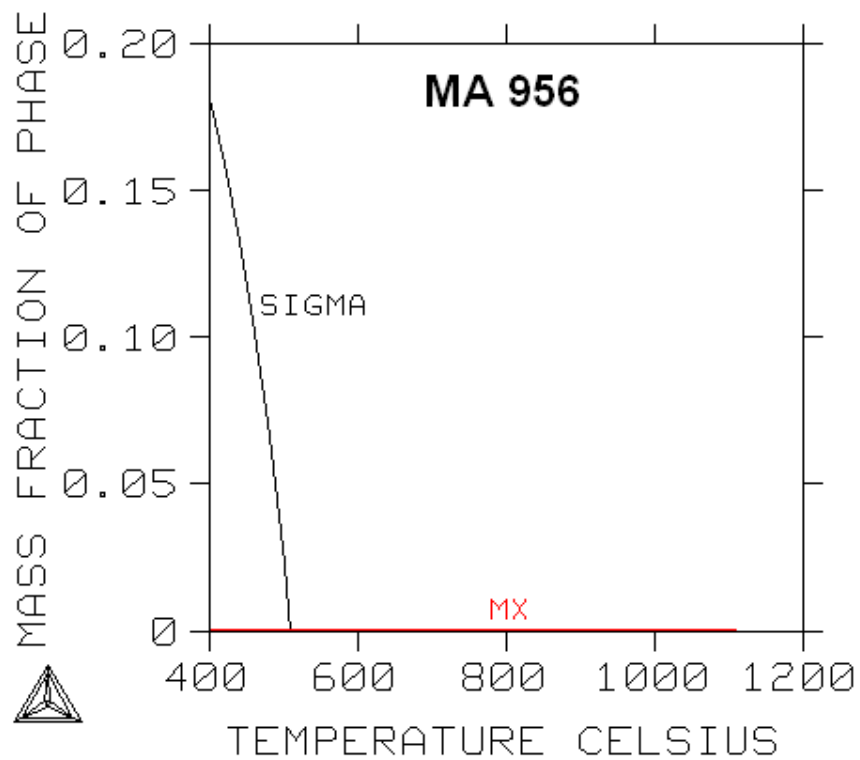


**Obr. 4** Mikrostruktura oceli P92 po různých podmínkách žhání: a) výchozí stav, b) 600 °C/160 h, c) 650 °C/100 h, d) 750 °C/60 h, e) 1050 °C/8 h.

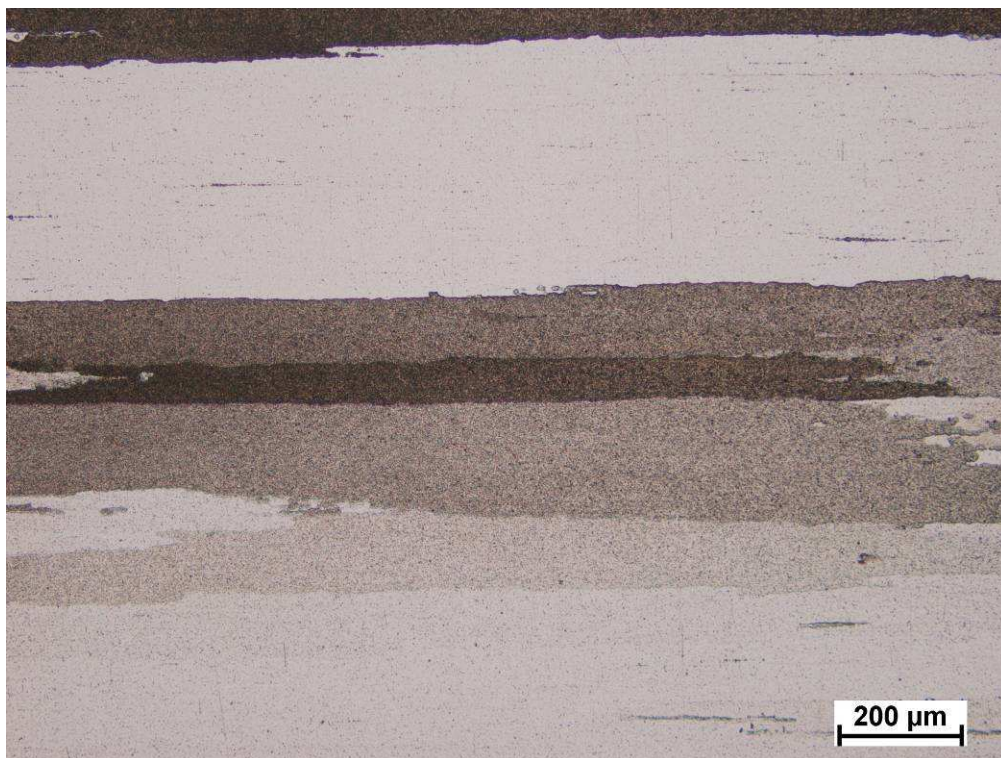
Dlouhodobé žhání se projevilo na mikrotvrdosti základního materiálu. Z původních přibližně 500 HV 0,1 ve výchozím stavu s rostoucí teplotou žhání tvrdost postupně klesala až na asi 200 HV 0,1 po žhání při 750 °C.

### 4.1.3 Ocel MA 956

Výpočet předpokládá feritickou matici a do 500 °C také výskyt  $\sigma$ -fáze. V minimálním množství se předpokládá také výskyt karbidu titanu (Obr. 5).



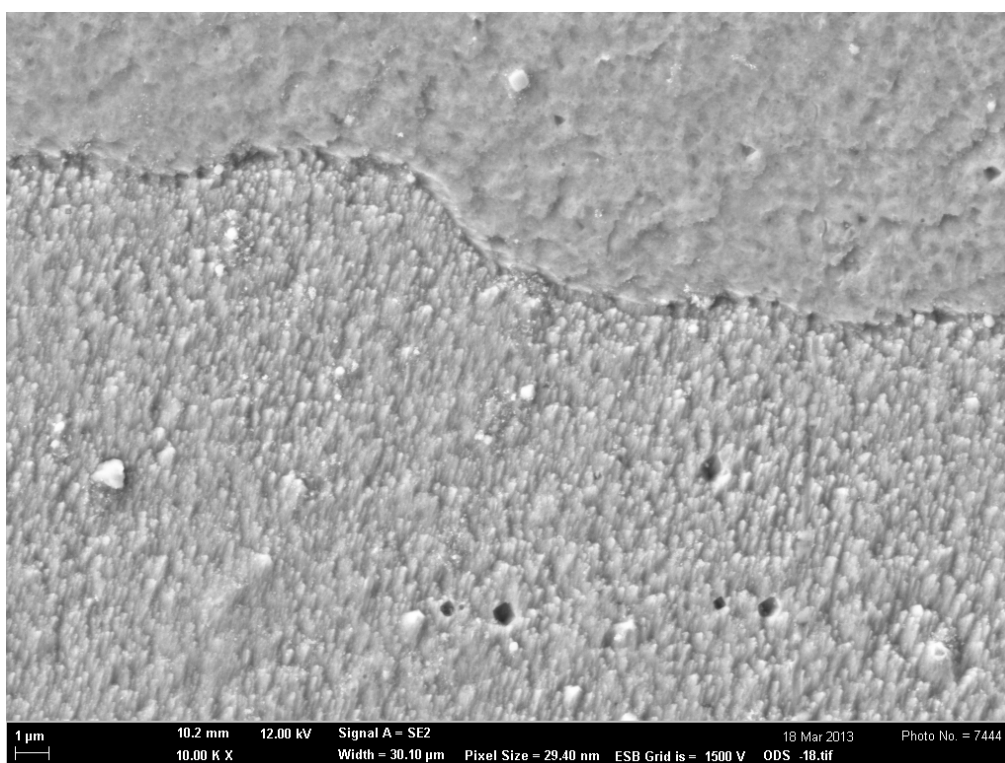
Obr. 5 Vypočtená závislost fázového složení oceli MA 956 na teplotě



Obr. 6 Makrostruktura oceli MA 956

Mikrostruktura oceli MA 956 byla tvořena feritickými zrny podlouhlého tvaru orientovanými ve směru tváření polotovaru (Obr. 6). Uvnitř zrn je patrné velké množství jemně dispergovaných částic. Disperzní částice jsou homogenně rozptýlené v celém objemu vzorku oceli MA 956 (Obr. 7). V souladu s výpočtem byly díky přirozené chromatičnosti a typické morfologii ve struktuře ojediněle pozorovány také drobné částice TiC.

Struktura základního materiálu nevykazovala žádné pozorovatelné změny v průběhu žíhání. Po PWHT i dlouhodobém žíhání mírně poklesla tvrdost základního materiálu oproti stavu tepelně nezpracovanému o asi 20 – 30 HV 0,1. Teplota ani doba žíhání však neměly významný vliv na velikost tohoto poklesu. Výsledná tvrdost základního materiálu MA 956 zůstala víceméně konstantní za všech testovaných podmínek žíhání (Obr. 30, Obr. 33, Obr. 39, Obr. 43).



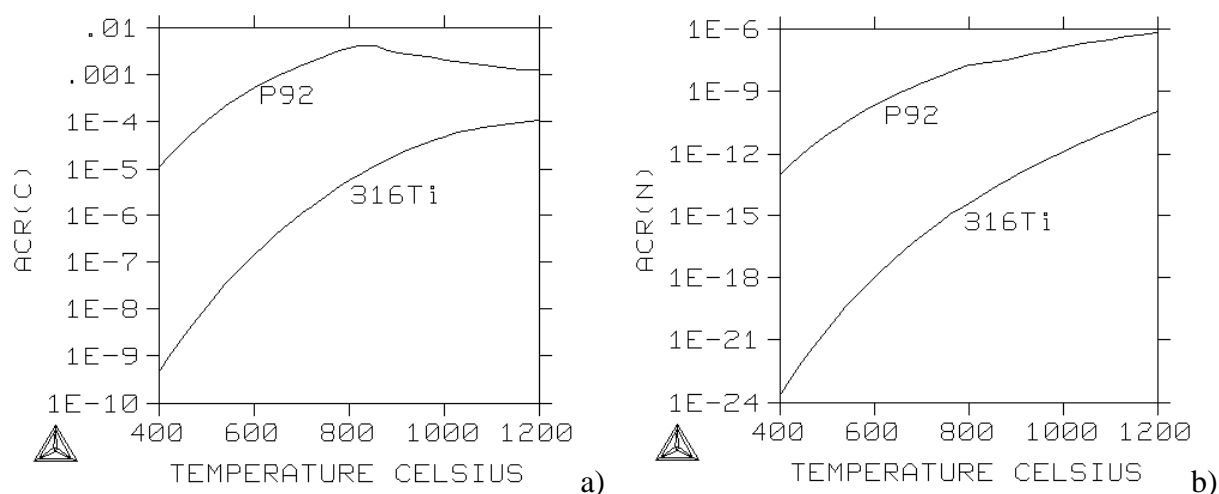
**Obr. 7** Mikrostruktura oceli MA 956



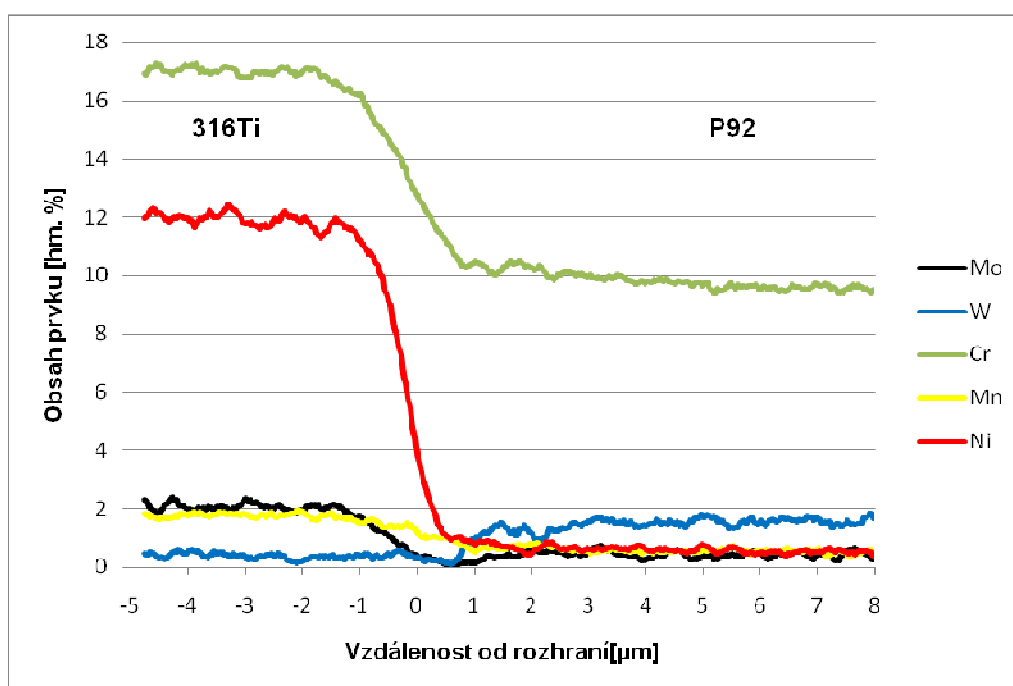
## 4.2 Svarové spoje

### 4.2.1 Spoj 316Ti/P92

Základní predikce o chování studovaného svarového spoje 316Ti/P92 během jeho vysokoteplotní expozice byly formulovány na základě vypočtené teplotní závislosti termodynamické aktivity uhlíku a dusíku ve studovaných materiálech (Obr. 8). Z výpočtu je zřejmá výrazně vyšší aktivita uhlíku i dusíku v oceli P92 oproti oceli 316Ti. Bylo tedy možné předpokládat difúzní přerozdělování intersticiálních prvků z oceli P92 do oceli 316Ti tzv. up-hill difúzí.



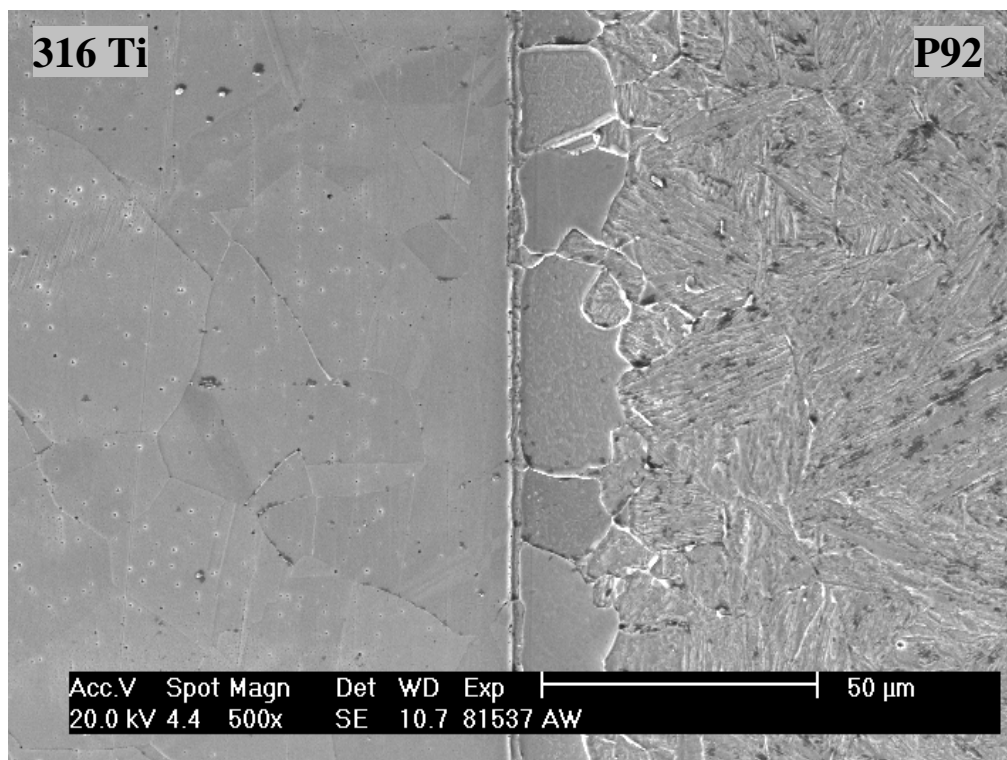
Obr. 8 Vypočtené teplotní závislosti aktivity uhlíku a) a dusíku b) ve studovaných ocelích



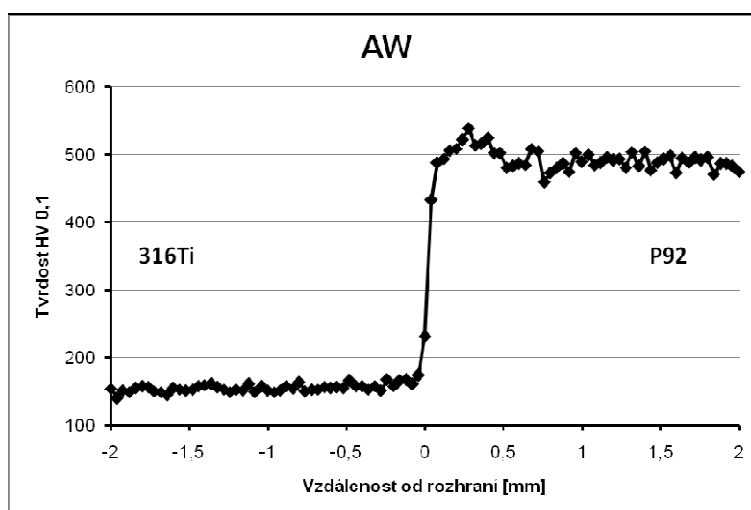
Obr. 9 Průběh chemického složení přes svarové rozhraní spoje 316Ti/P92

### Stav po svaření

Odporovým svařením bylo dosaženo vzniku ostrého svarového rozhraní. Vlastní rozhraní tvořil úzký pásek (cca 2-3 $\mu$ m) martenzitu, představující pásmo stavení, na které navazuje 10-20  $\mu$ m široký pás hrubých feritických zrn (Obr. 10). Z liniové EDS analýzy (Obr. 9) je zřejmé promísení substitučních legujících prvků v zóně ztavení. Austenitická ocel v okolí svarového rozhraní neprodělala pozorovatelné mikrostrukturní změny oproti základnímu materiálu. Profil mikrotvrdosti měřený přes svarové rozhraní se po svaření vyznačoval ostrým, skokovým poklesem na rozhraní obou materiálů (Obr. 11).



**Obr. 10** Svarové rozhraní spoje 316Ti/P92 po svaření

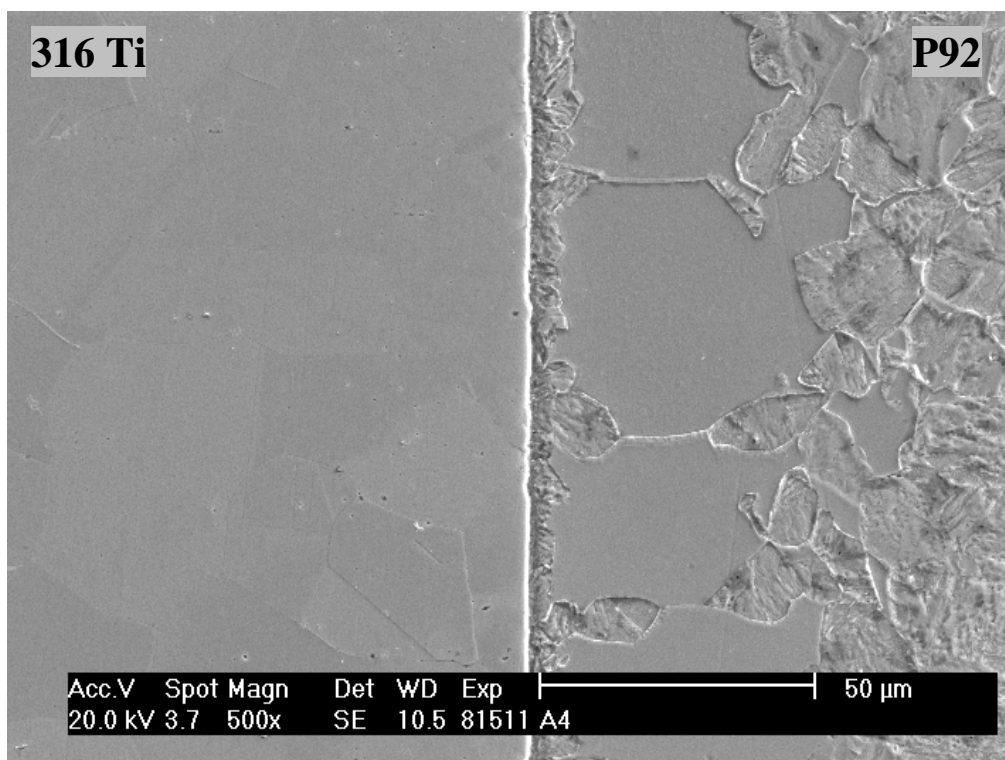


**Obr. 11** Průběh mikrotvrdosti přes svarové rozhraní spoje 316Ti/P92 ve stavu po svaření

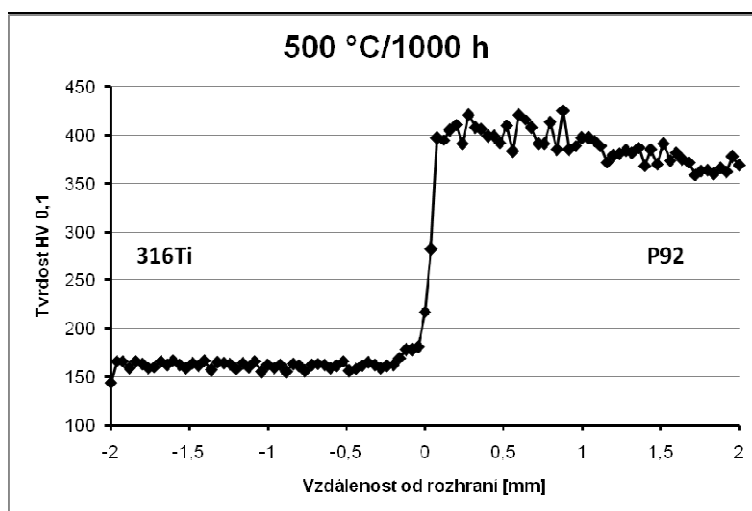


### Stav po žhání 500 °C/1000 h

Teplota 500 °C prakticky neměla vliv na mikrostrukturu svarového rozhraní. Byla zachována jak původní mikrostruktura obou svařených materiálů, tak výrazná skoková změna mikrotvrdosti na rozhraní (Obr. 13). Došlo však ke zhrubnutí na rozhraní vyloučeného feritu, což vedlo k rozšíření feritického pásu okolo rozhraní na více než dvojnásobnou šířku tj. na 40-50 μm. Asi na dvojnásobek zhrubnul také úzký pás martenzitu vzniklý v pásmu stavení (Obr. 12).



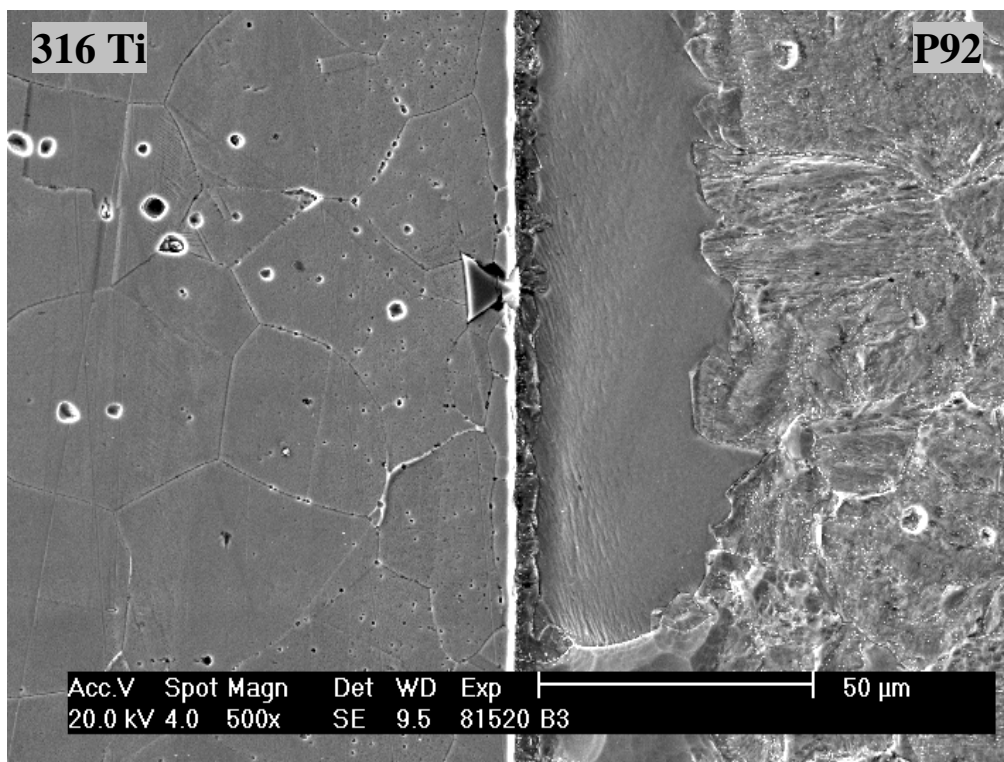
Obr. 12 Svarové rozhraní spoje 316Ti/P92 po žhání 500 °C/1000 h



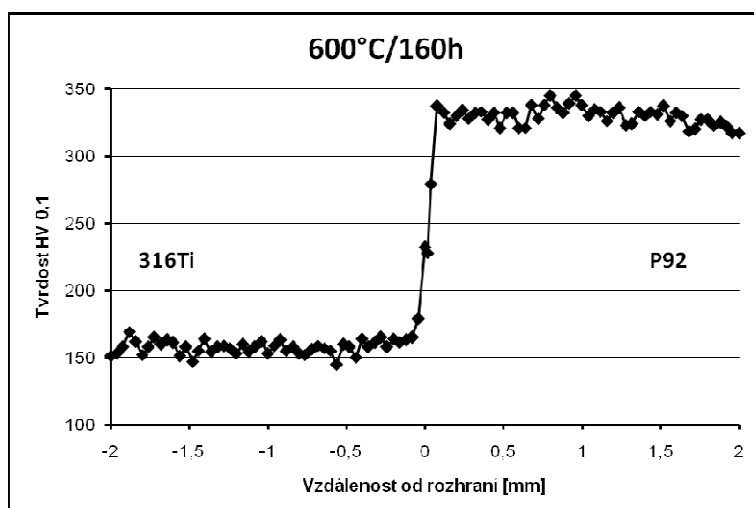
Obr. 13 Průběh mikrotvrdosti přes svarové rozhraní spoje 316Ti/P92 po žhání 500 °C/1000 h

### Stav po žíhání 600 °C/160 h

Teplota 600 °C se v okolí svarového rozhraní projevila nepříliš výraznou precipitací minoritních částic v oceli 316Ti. V oceli P92 stejně jako při teplotě 500 °C došlo ke zhrubnutí vyloučených feritických zrn (Obr. 14). Tvar profilu mikrotvrdosti se však prakticky nezměnil. Skoková změna tvrdosti na rozhraní zůstala zachována (Obr. 15).



**Obr. 14** Svarové rozhraní spoje 316Ti/P92 po žíhání 600 °C/160 h

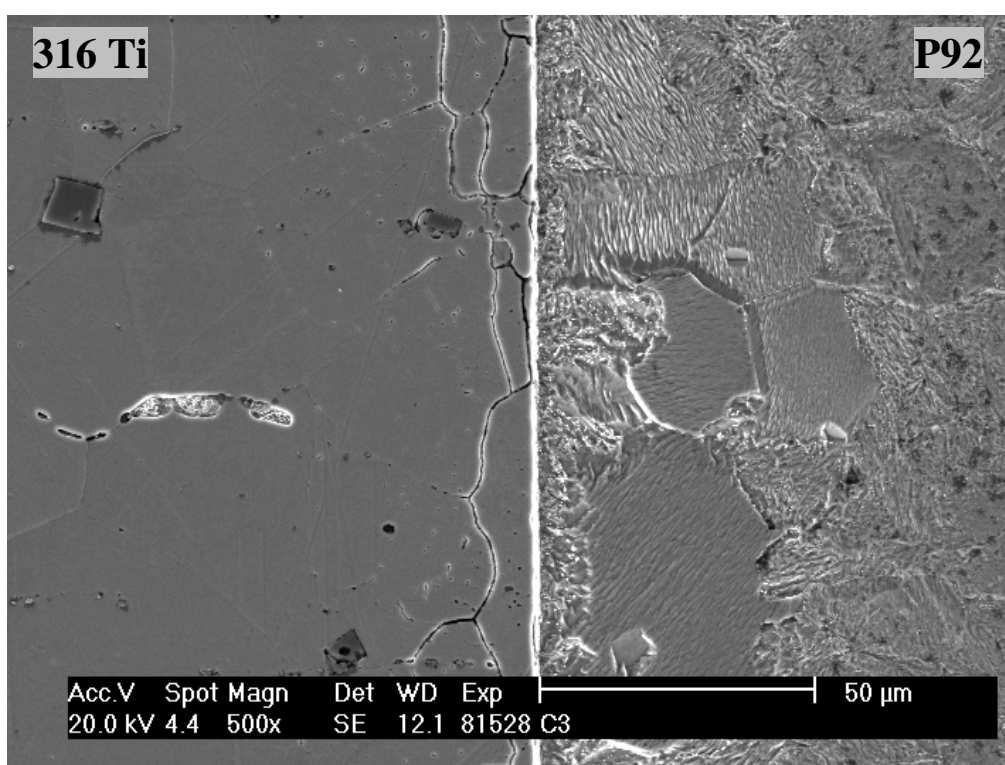


**Obr. 15** Průběh mikrotvrdosti přes svarové rozhraní spoje 316Ti/P92 po žíhání 600 °C/160h

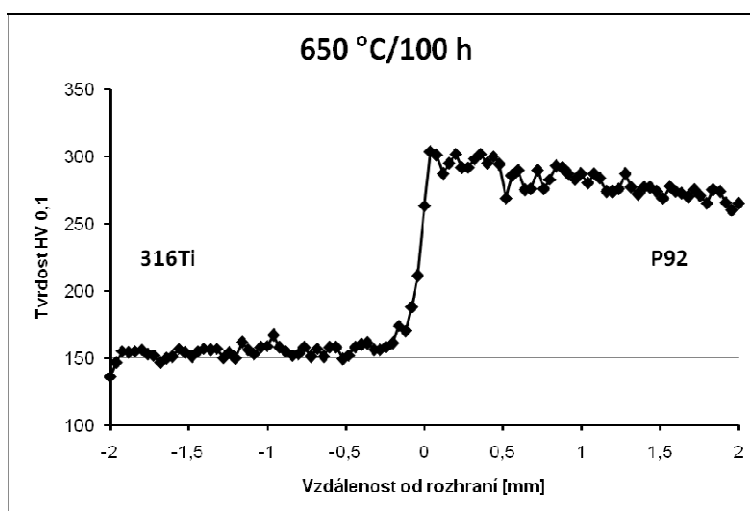
### Stav po žhání 650 °C/100 h

V oceli 316Ti bylo v bezprostředním okolí svarového rozhraní za teploty 650 °C pozorovatelné zrychlené vylučování intermetalických fází po hranicích austenitických zrn, čímž došlo k jejich snazší leptatelnosti. V oceli P92 byla pozorovatelná částečná rekrystalizace martenzitické matrice. V okolí rozhraní došlo k mírnému zhrubnutí minoritních fází (Obr. 16).

Po žhání 650 °C/160 h je na průběhu mikrotvrdosti přes svarové rozhraní patrný mírný nárůst tvrdosti v HAZ u obou svařených ocelí (Obr. 17).

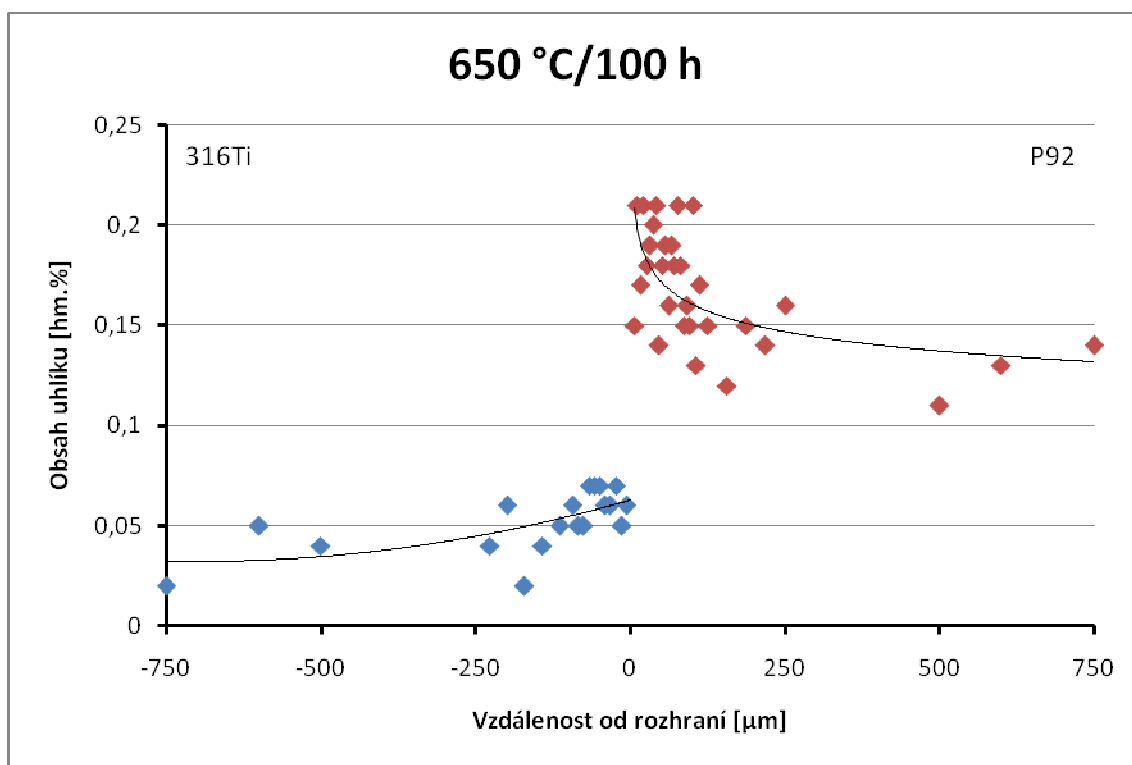


Obr. 16 Svarové rozhraní spoje 316Ti/P92 po žhání 650 °C/100 h



Obr. 17 Průběh mikrotvrdosti přes svarové rozhraní spoje 316Ti/P92 po žhání 650 °C/100 h

Měřením koncentrace uhlíku byl zjištěn ne zcela očekávaný průběh přerozdělení v okolí rozhraní, který je však v souladu s měřeným průběhem mikrotvrdosti. Směrem ke svarovému rozhraní dochází k nárůstu koncentrace uhlíku v matrici u obou ocelí tvořících spoj (Obr. 18).

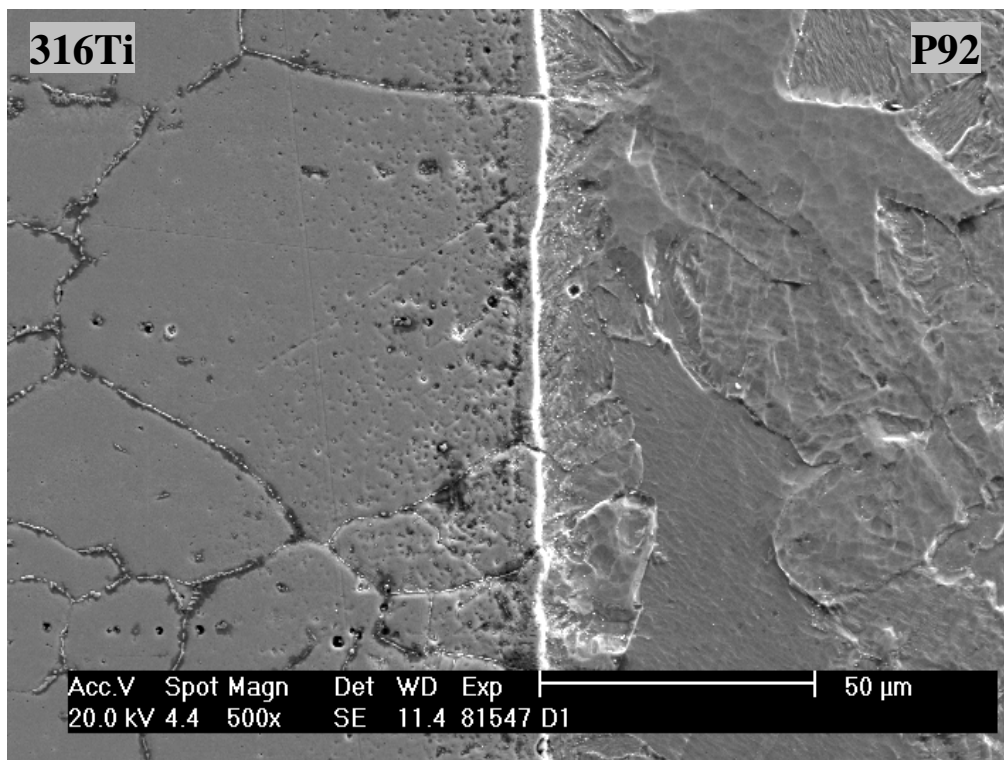


**Obr. 18** Redistribuce uhlíku ve svarovém spoji 316Ti/P92 po žíhání 650 °C/100 h

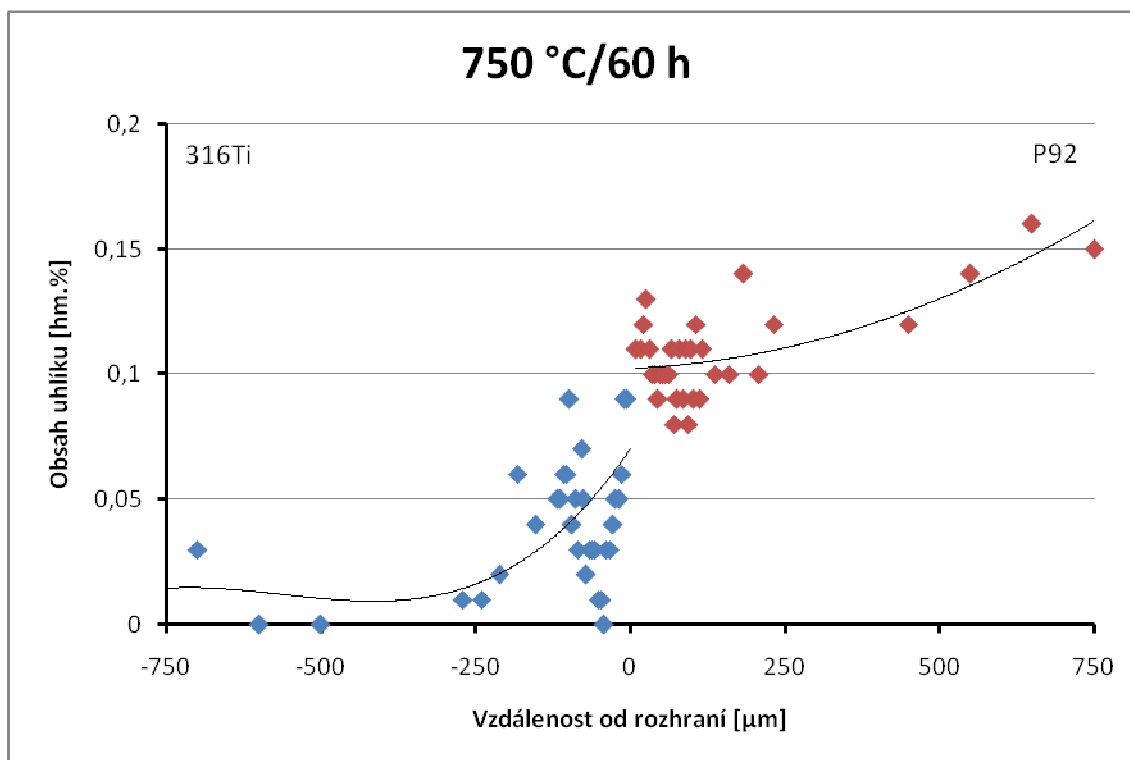
#### Stav po žíhání 750 °C/60 h

Za teploty 750 °C byly pozorovány nejvýraznější změny mikrostruktury základních materiálů i oblasti svarového rozhraní. Za této teploty již intermetalické fáze v HAZ oceli 316Ti vytvořily souvislé síťové na hranicích austenitických zrn. Do řádků uspořádané intermetalické fáze velmi výrazně zhrubnuly. V bezprostředním okolí rozhraní navíc v austenitické oceli došlo k precipitaci velkého množství velmi jemných částic. Na straně oceli P92 se díky rekrytalizaci matrice a rozpuštění minoritních fází stal v oblasti HAZ vyloučený ferit nezřetelným ve struktuře. Celistvost pruhu feritických zrn byla rozrušena vklíněním zrn popuštěného martenzitu. Feritická zrna v podstatě opticky splynula se zbytkem matrice. Zůstal však zachován úzký pruh martenzitu vyloučený bezprostředně u rozhraní. Současně došlo k jeho zhrubnutí na šířku přibližně 10-20 μm. Martenzitická morfologie tohoto strukturního pruhu zůstala zachována díky zachování značného množství drobných precipitátů v matrici této oblasti (Obr. 19). Množství drobných částic je zde vyšší než v základním, svařováním neovlivněném materiálu, zatímco navazující oblast je prakticky zcela bez částic. Tyto mikrostrukturní změny se také výrazně projeví na profilu mikrotvrdosti vznikem výrazného píku na rozhraní svařených materiálů (Obr. 21).

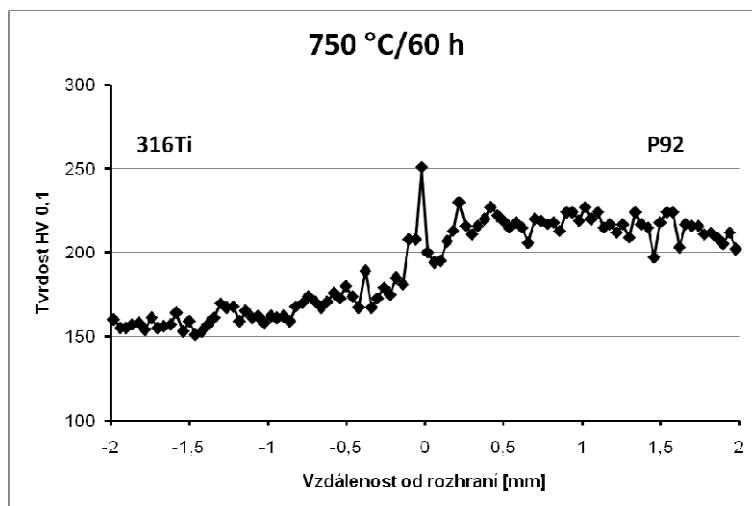
Za teploty 750 °C došlo k přerozdělení uhlíku očekávaným způsobem. Z naměřených hodnot je zřejmé oduhličování oceli P92 za současného nauhličování oceli 316Ti (Obr. 20).



**Obr. 19** Svarové rozhraní spoje 316Ti/P92 po žíhání 750 °C/60 h



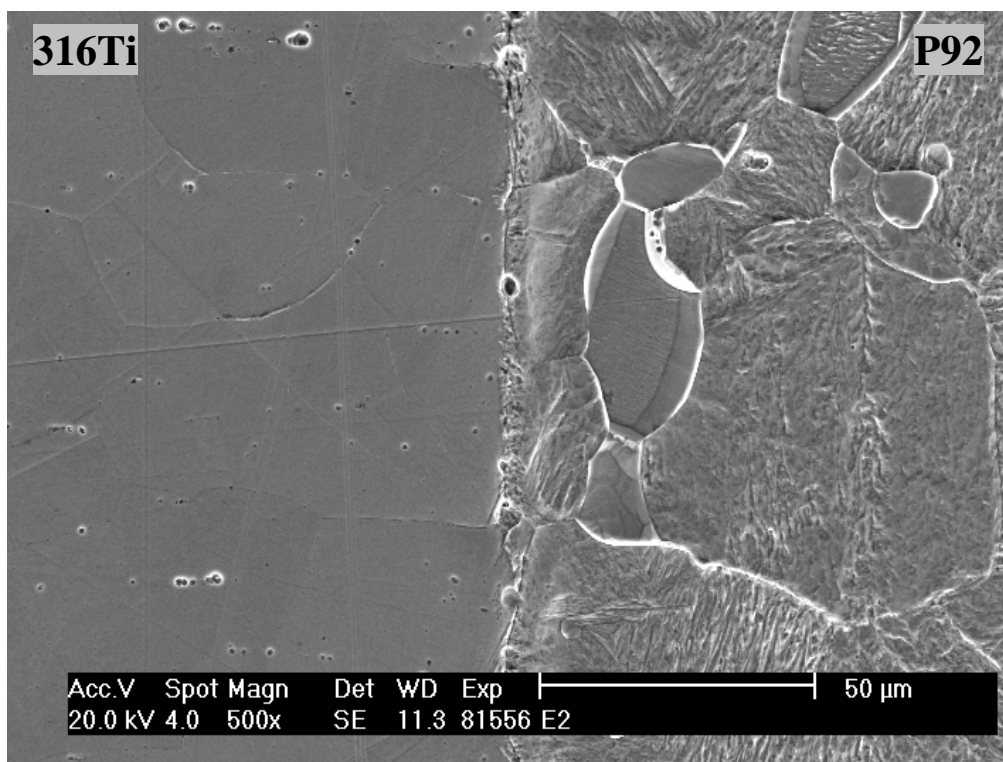
**Obr. 20** Redistribuce uhlíku ve svarovém spoji 316Ti/P92 po žíhání 750 °C/60 h



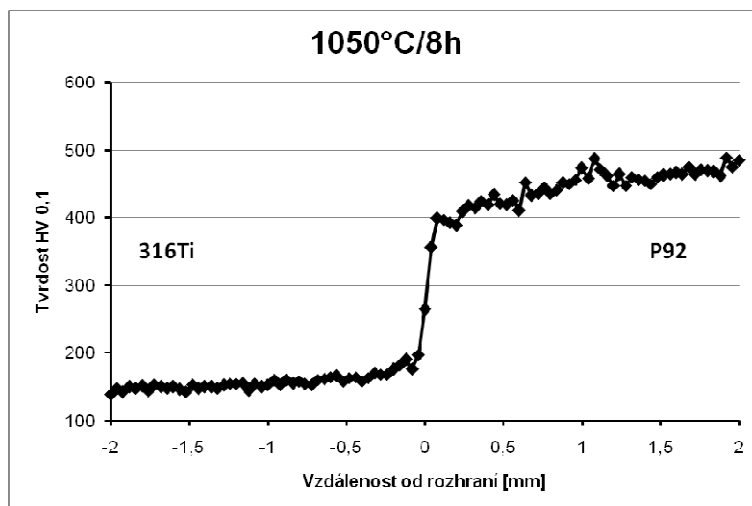
**Obr. 21** Průběh mikrotvrdosti přes svarové rozhraní spoje 316Ti/P92 po žíhání 750 °C/60 h

### Stav po žíhání 1050 °C/8 h

Za teploty 1050 °C mají obě oceli tvořící svarový spoj austenitickou matici. Tomu odpovídá struktura hrubého martenzitu v oceli P92 vzniklá v důsledku rychlého ochlazení vzorku po žíhání. Minoritní fáze v oceli P92 byly zcela rozpuštěny, v oceli 316Ti jich zůstalo zachováno pouze minimální množství. Většina feritu vyloučeného v okolí svarového rozhraní byla odstraněna (Obr. 22). Profil mikrotvrdosti vykazuje výrazný pokles tvrdosti oceli P92 směrem ke svarovému rozhraní (Obr. 23).



**Obr. 22** Svarové rozhraní spoje 316Ti/P92 po žíhání 1050 °C/8 h

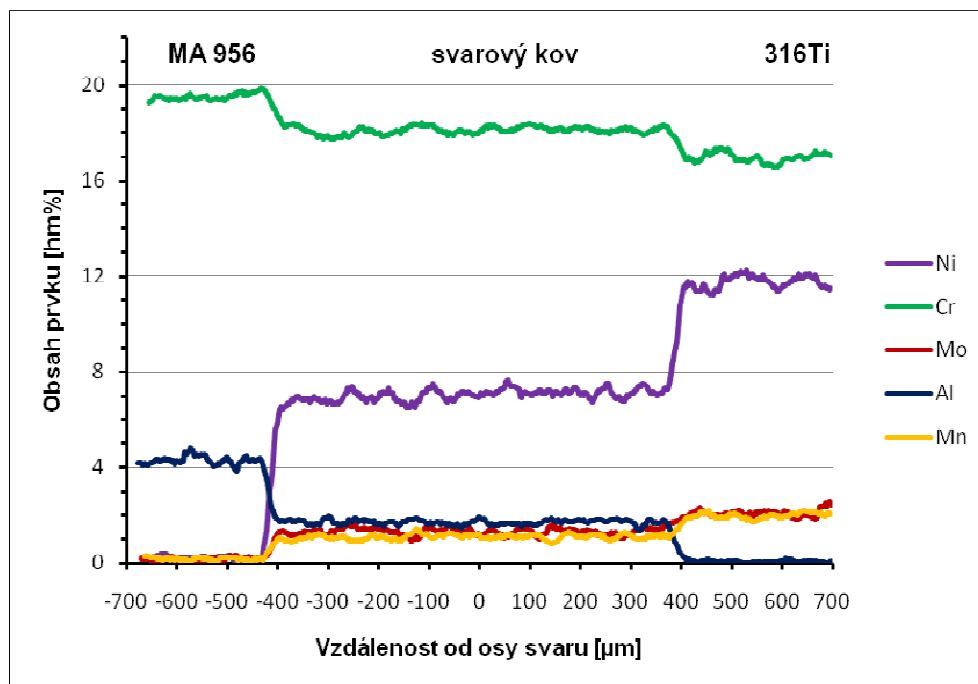


**Obr. 23** Průběh mikrotvrdosti přes svarové rozhraní spoje 316Ti/P92 po žíhání 1050 °C/8 h

#### 4.2.2 Spoj MA 956/316Ti

##### Svarový kov

Na základě chemického složení, které bylo naměřeno plošnou EDS analýzou byly provedeny výpočty fázových rovnováh v software ThermoCalc. Naměřené chemické složení svarového kovu udává Tab 4.



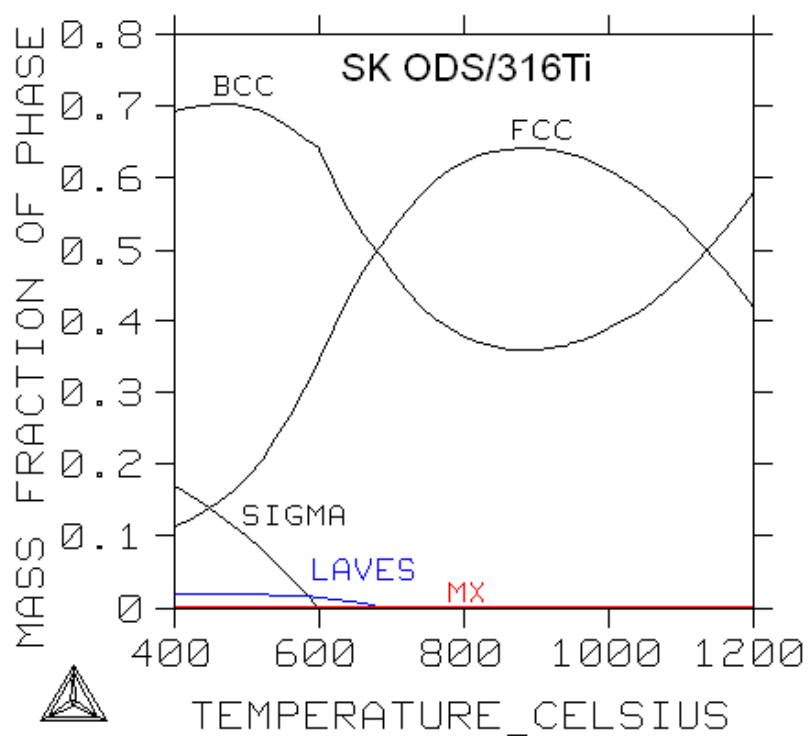
**Obr. 24** Průběh chemického složení přes svarový kov spoje MA 956/316Ti

**Tab. 4** Chemické složení svarového kovu [hm. %]

Prvek	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Al	Ti
Obsah	0,01	19,5	6,49	1,03	0,74	0,22	1,24	0,33

**Tab. 5** Rovnovážný podíl fází a jejich chemické složení ve svarovém kovu spoje MA 956/316Ti při testovaných teplotách žhání (výpočet ThermoCalc)

Teplota (°C)	Podíl fáze (mol. %)		Obsah prvků ve fázi (mol. %)									
			Al	C	Cr	Fe	Mn	Mo	N	Ni	Si	Ti
650	BCC	52,51	2,27	10 <sup>-9</sup>	23,51	70,28	0,62	0,44	10 <sup>-13</sup>	1,95	0,61	0,31
	FCC	46,52	2,82	10 <sup>-9</sup>	17,12	67,87	0,88	0,30	10 <sup>-11</sup>	10,75	0,16	0,08
	Ti(C,N)	0,33	-	13,64	-	-	-	-	33,92	-	-	52,44
	Laves	0,63	-	-	21,26	40,37	-	33,33	-	-	5,03	-
750	BCC	39,24	2,42	10 <sup>-8</sup>	24,93	68,17	0,69	0,79	10 <sup>-11</sup>	2,00	0,66	0,35
	FCC	60,43	2,58	10 <sup>-8</sup>	17,64	69,49	0,77	0,45	10 <sup>-10</sup>	8,68	0,28	0,11
	Ti(C,N)	0,33	-	13,67	-	-	-	-	33,99	-	-	52,34
800	BCC	35,68	2,46	10 <sup>-8</sup>	25,22	67,69	0,71	0,82	10 <sup>-11</sup>	2,11	0,64	0,35
	FCC	63,99	2,54	10 <sup>-7</sup>	17,89	69,68	0,75	0,46	10 <sup>-9</sup>	8,24	0,31	0,12
	Ti(C,N)	0,33	-	13,68	-	-	-	-	34,04	-	-	52,28

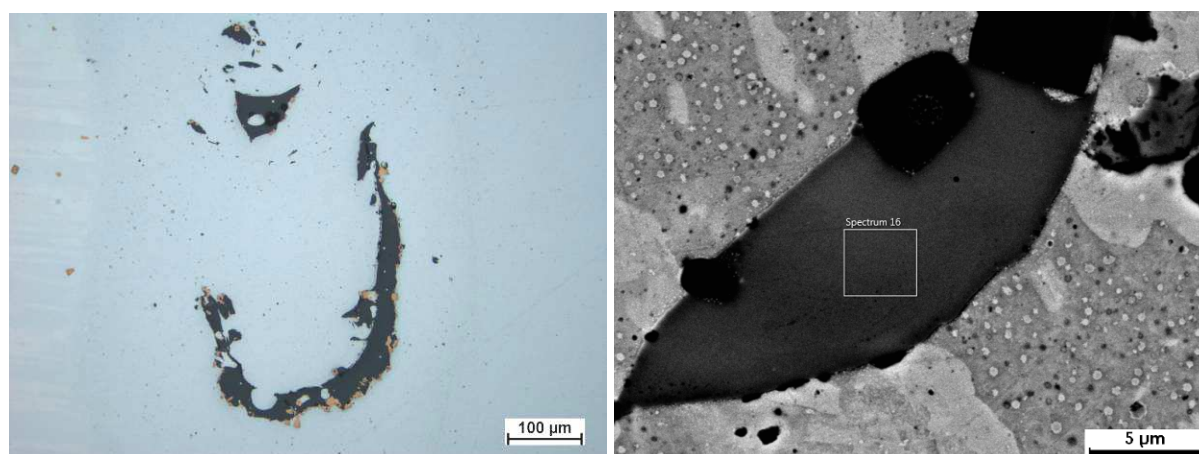
**Obr. 25** Závislost fázového složení svarového kovu na teplotě vypočtená v ThermoCalc



Na základě výpočtů (Obr. 25, Tab. 5) lze předpokládat, že svarový kov je tvořen feriticko-austenitickou matricí, s určitým podílem intermetalických fází. Sigma fáze je stabilní do 600 °C, přičemž její obsah s rostoucí teplotou výrazně klesá. Přibližně do 700 °C se vyskytuje malé množství Lavesovy fáze. Poměr feritu a austenitu ve struktuře není konstantní, s rostoucí teplotou se bude měnit. Při nízkých teplotách (pod 400 °C) je austenit pouze minoritní fází. Ferit ve struktuře převažuje do teploty přibližně 650 °C. Maximální množství austenitu se bude vyskytovat okolo teploty 900 °C, kdy je ve struktuře více jak 65% austenitu. S rostoucí teplotou pak austenit opět ubývá a přibližně od 1150 °C opět převažuje ferit.

### Stav po svaření

Svarový kov, který vznikl přetavením během svařování, vykazuje typickou lící strukturu buněčného typu. Kvůli nedostatečně zvládnuté technologii svařování však svarový kov zejména v kořenové části obsahuje velké množství defektů typu bublin a staženin. V okolí těchto defektů se vyskytují hrubé oxidy s vysokým obsahem yttria a hliníku (Obr. 26, Tab. 6). Okraje těchto oxidů a „slévarenských vad“ jsou dekorovány velkým počtem částic Ti(C,N). Na rozhraní svarového kovu a oceli MA 956 byly pozorovány trhliny kolmé na osu svaru. Tyto trhliny přecházely ze svarového kovu do základního materiálu oceli MA 956, přičemž sledovaly hranice zrn v oceli ODS a navazující hranice buněk ve svarovém kovu (Obr. 27).



**Obr. 26** Oxidy vzniklé při svařování ve svarovém kovu MA 956/316Ti

**Tab. 6** Chemické složení oxidů z obr. 26 vzniklých ve svarovém kovu spoje MA 956/316Ti

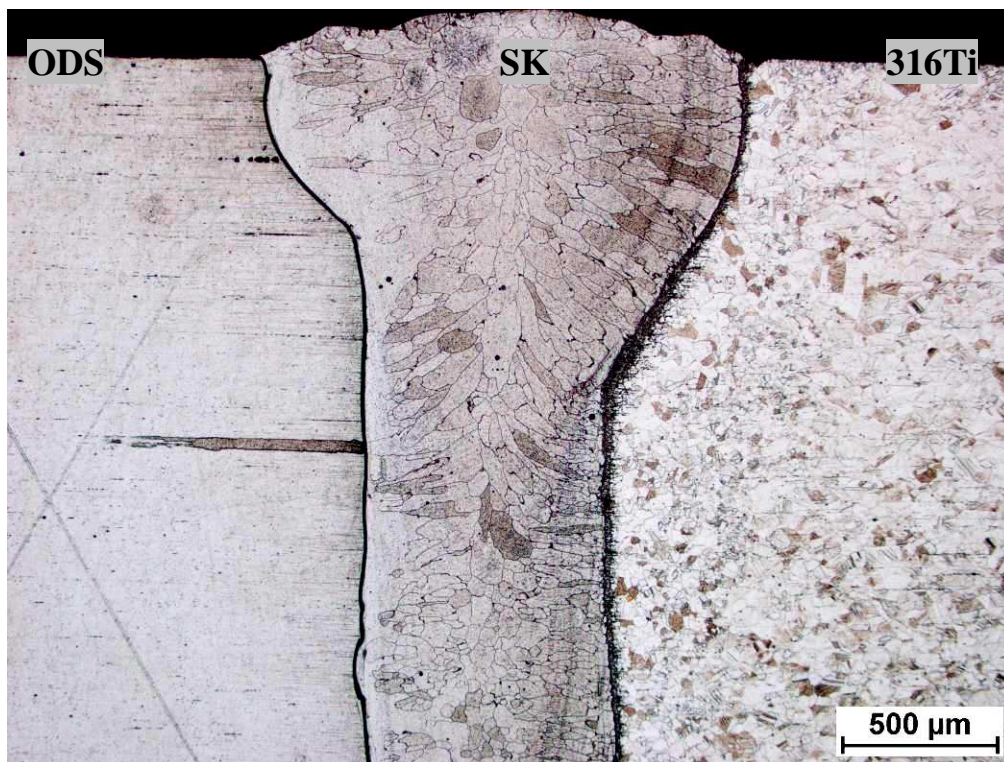
Prvek	O	Al	Ti	Cr	Fe	Y
Hm. %	10,09	16,38	3,73	1,09	1,87	66,83
At. %	29,73	28,61	3,67	0,99	1,58	35,42

Od rozhraní svarového kovu a austenitické oceli je svarový kov tvořen velkým množstvím buněk rostoucích směrem k ose svaru. Na rozhraní ODS oceli a svarového kovu feritická zrna základního materiálu prakticky pokračují růstem přes svarové rozhraní a teprve po několika desítkách µm vznikají buňky stejné jako na opačné straně svaru. Některá feritická

zrna pokračují růstem až do poloviny šířky svarového kovu (Obr. 28), takže svarový kov je nehomogenní z hlediska velikosti zrn. Svarový kov je však chemicky prakticky homogenní po celé jeho šířce (Obr. 24).



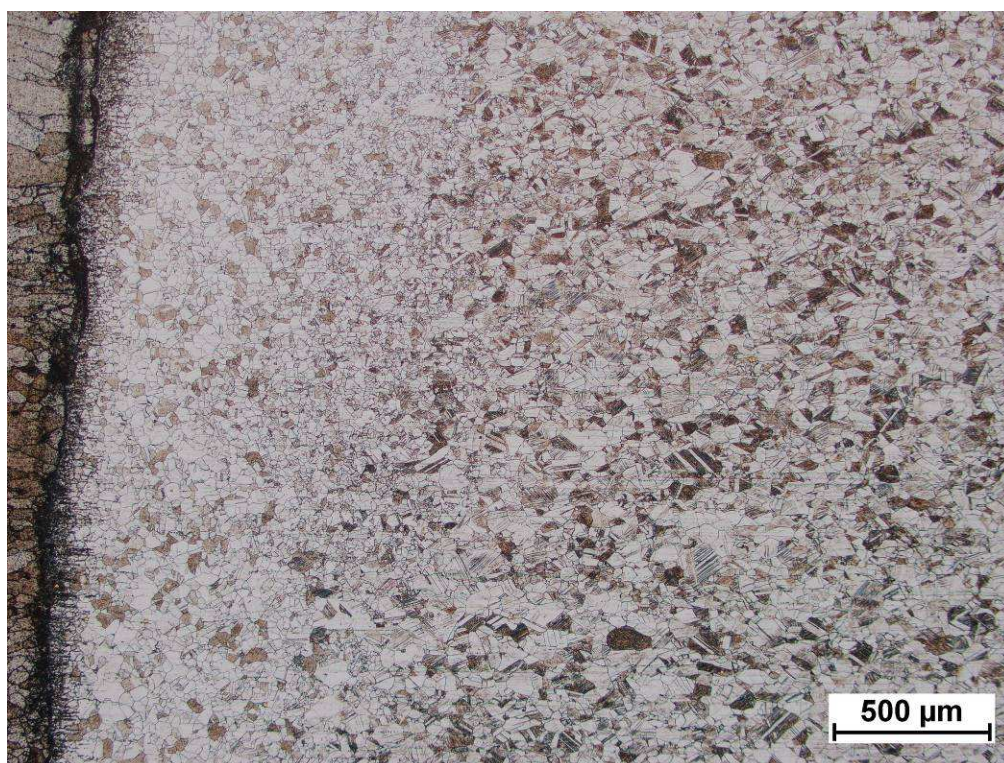
**Obr. 27** Trhliny vzniklé po svařování na rozhraní svarového kovu a oceli MA 956



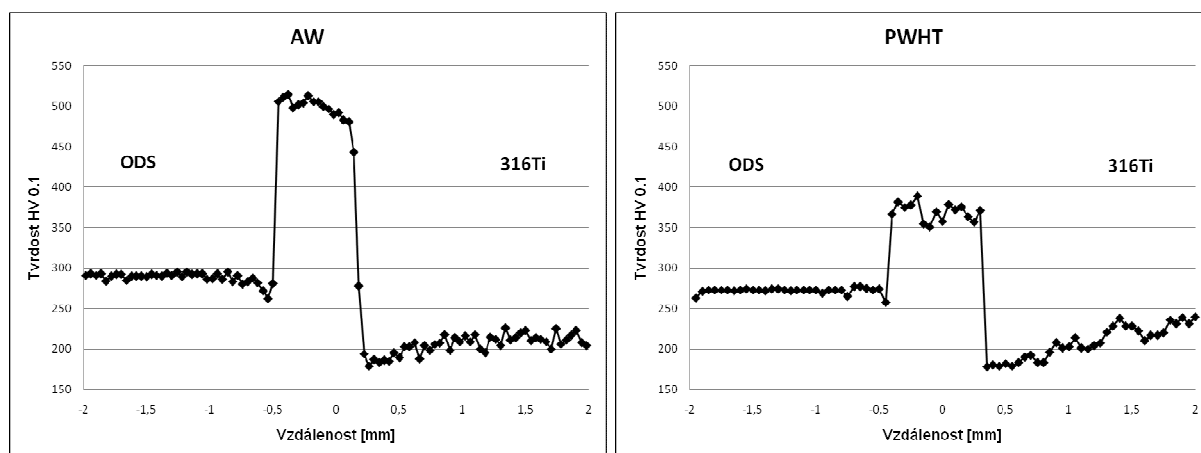
**Obr. 28** Makrostruktura svarového spoje MA 956/316Ti po svaření



Matrice svarového kovu je po svaření feritická, po hranicích zrn jsou v podobě drobných částic vyloučeny intermetalické fáze, austenit vytvořil obálku na hranicích feritických zrn. Množství drobných částic je patrné uvnitř feritických zrn. Na rozhraní svarového kovu a austenitické oceli došlo k vyloučení sítě intermetalických fází (Obr. 28). Na rozhraní svarového kovu a oceli MA 956 nebyla po svaření pozorována žádná významná změna mikrostruktury v HAZ oceli MA 956. Naopak v HAZ oceli 316Ti došlo vlivem svařování ke zmenšení austenitických zrn (Obr. 29). Pozorovatelný byl také úbytek deformačních dvojčat původně se vyskytujících uvnitř austenitických zrn. Z profilu tvrdosti je zřejmé výrazné vytvrzení svarového kovu ve srovnání se základními materiály (Obr. 30).



**Obr. 29** Struktura oceli 316Ti navazující na svarový kov

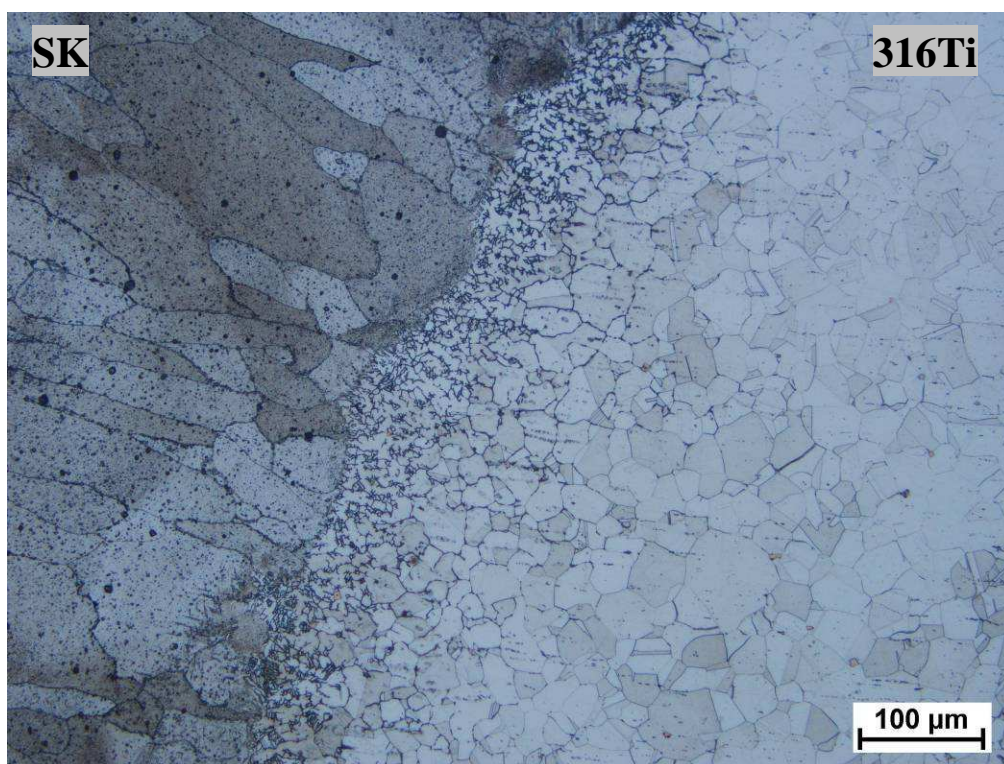


**Obr. 30** Průběh mikrotvrdomosti přes svarový spoj MA 956/316Ti po svaření a PWHT

Na rozhraních svarového kovu se základními materiály vznikla výrazná skoková změna tvrdosti. V HAZ austenitické oceli navíc došlo k plynulému poklesu tvrdosti směrem od základního materiálu ke svarovému kovu (Obr. 30).

### **Stav po PWHT**

Mikrostruktura svarového kovu po PWHT byla velmi podobná stavu po svaření. Došlo k mírnému zhrubnutí vyloučených částic. Na rozhraní ODS oceli a svarového kovu vzniknul v základním materiálu úzký pruh se sníženou hustotou částic, který navazuje na pruh se zvýšenou hustotou částic ve svarovém kovu. Intermetalické fáze na rozhraní svarového kovu a austenitické oceli vytvořily husté síťové nezávislé na hranicích austenitických zrn (Obr. 31). Z hlediska tvrdosti sice došlo k výraznému změkčení svarového kovu o zhruba 250 HV 0,1, nicméně při svařování vzniklý schodek vysoké tvrdosti svarového kovu zůstal zachován. Zachován zůstal také pokles tvrdosti v HAZ oceli 316Ti (Obr. 30).



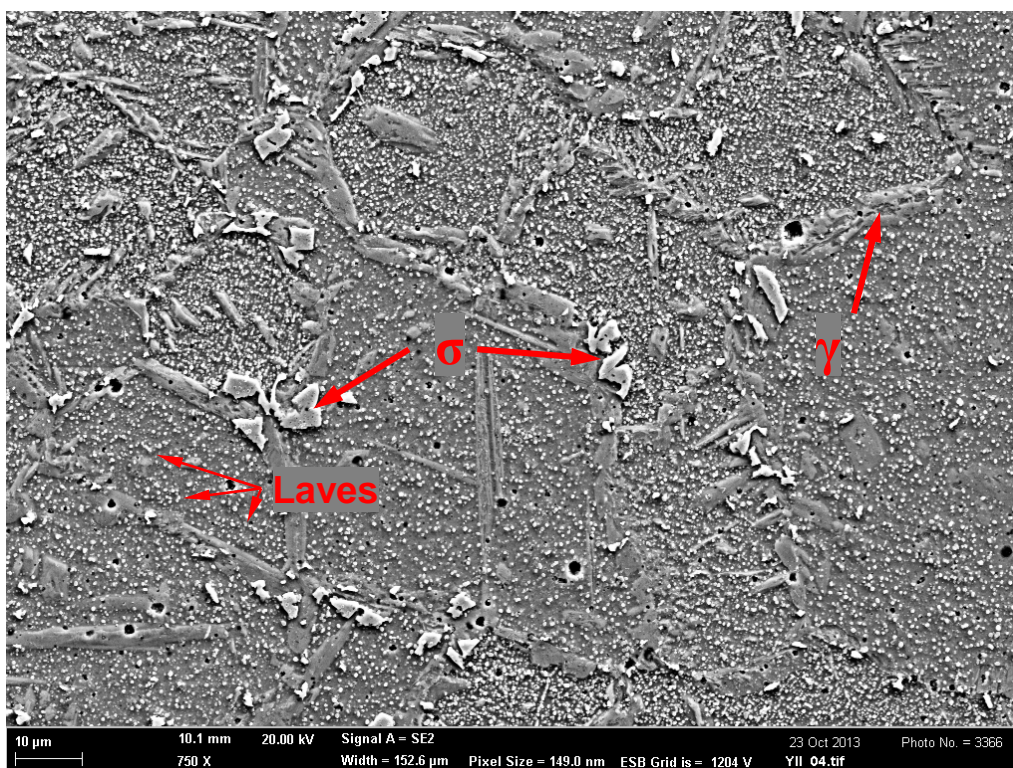
**Obr. 31** Síťové intermetalických fází na rozhraní svarový kov/316Ti po PWHT.

### **Stav po žíhání 650 °C/1000 h**

Z hlediska fázového složení byl nejzajímavější stav svarového kovu po žíhání 650 °C/1000 h. Strukturu svarového kovu tvoří feriticko-austenitická matrice s vysokým podílem jemně rozptýlených částic. Většina austenitu je vyloučena ve formě síťové na hranicích feritických zrn. Část austenitu je vyloučena v podobě jehlic či desek uvnitř feritických zrn. Přednostně na hranicích zrn jsou vyloučeny hrubé ostrohranné částice intermetalických fází (Obr. 32, Obr. 34). Drobné částice jsou homogenně rozptýleny



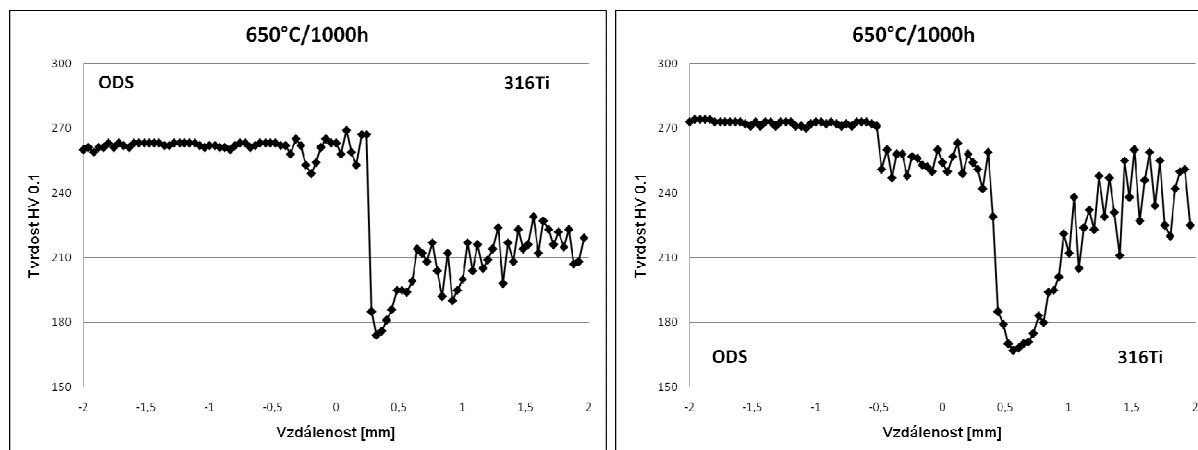
v matrici, k jejich precipitaci došlo přednostně ve feritu. Rozhraní ODS oceli a svarového kovu bylo dobře zřetelné díky úzkému pruhu se sníženým obsahem částic minoritních fází v oceli MA 956 (Obr. 35).



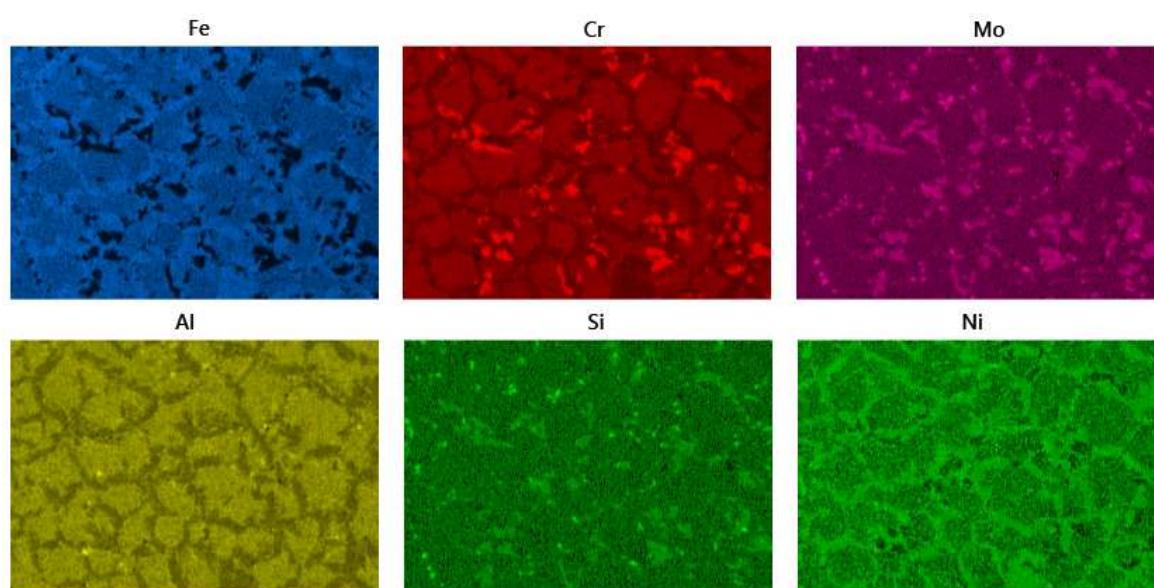
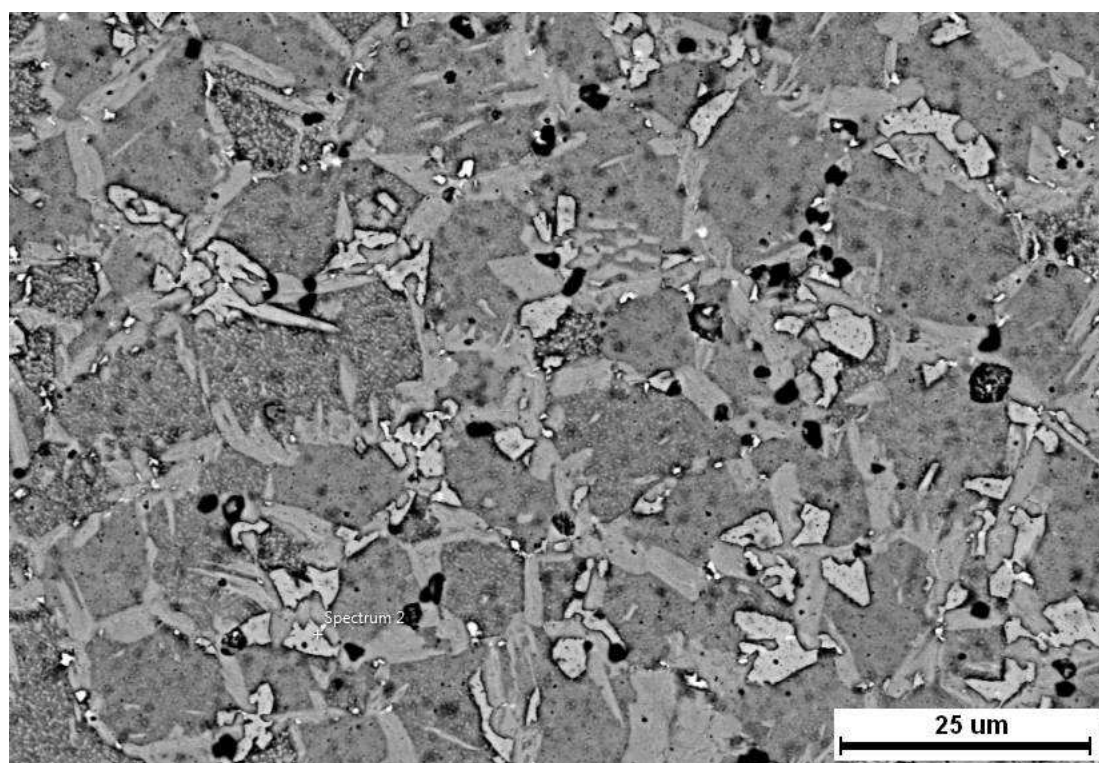
**Obr. 32** Mikrostruktura svarového kovu po žhání 650 °C/1000 h

K výrazným změnám došlo v HAZ austenitické oceli. Na hranicích austenitických zrn došlo k intenzivní precipitaci intermetalických fází. V zóně ztavení zůstalo zachováno síťové intermetalických fází (Obr. 36).

Tvrdość svarového kovu po žhání 650 °C/1000 h poklesla na hodnotu 250 – 260 HV 0,1, což je hodnota odpovídající tvrdości oceli MA 956 (Obr. 33).



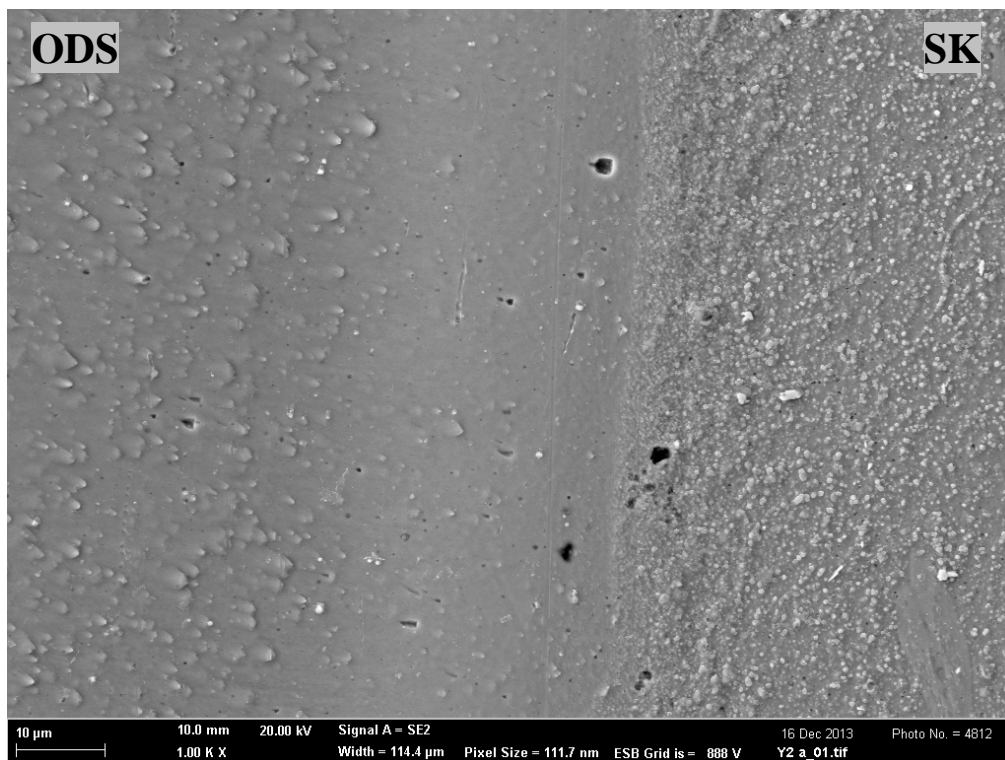
**Obr. 33** Průběh mikrotvrdości přes svarový spoj MA 956/316Ti po žhání 650 °C/1000h



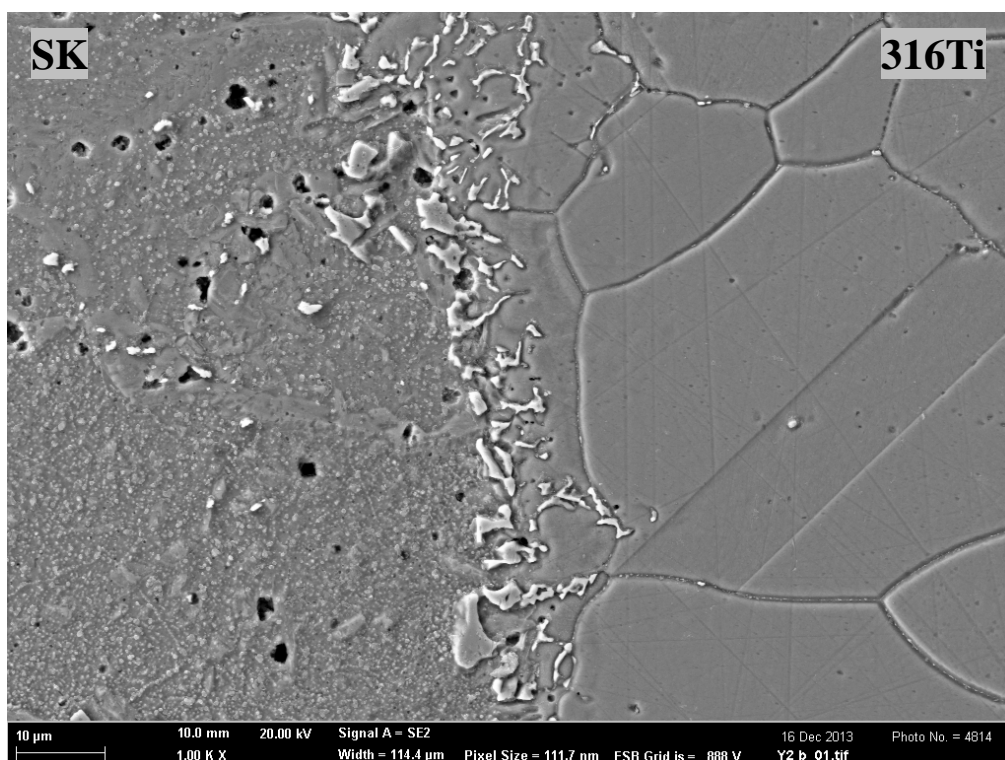
**Obr. 34** Mikrostruktura svarového kovu po žhání 650 °C/1000 h a EDS mapping

Plošná EDS (Obr. 34) analýza ukázala na nikl bohatý austenit na hranicích feritických zrn, hrubé ostrohranné částice jsou bohaté především na chróm a molybden (pravděpodobně  $\sigma$ -fáze). Dále se zde vyskytují drobnější částice bohaté na molybden a křemík (Lavesova fáze). Jemné částice rozptýlené v matici obsahují vysoké množství hliníku ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).





**Obr. 35** Rozhraní oceli MA 956 a svarového kovu po žhání 650 °C/1000 h



**Obr. 36** Rozhraní svarového kovu a oceli 316Ti po žhání 650 °C/1000 h

**Tab. 7** Chemické složení fází ve svarovém kovu spoje MA 956/316Ti po žhání 650 °C/1000 h (at. %)

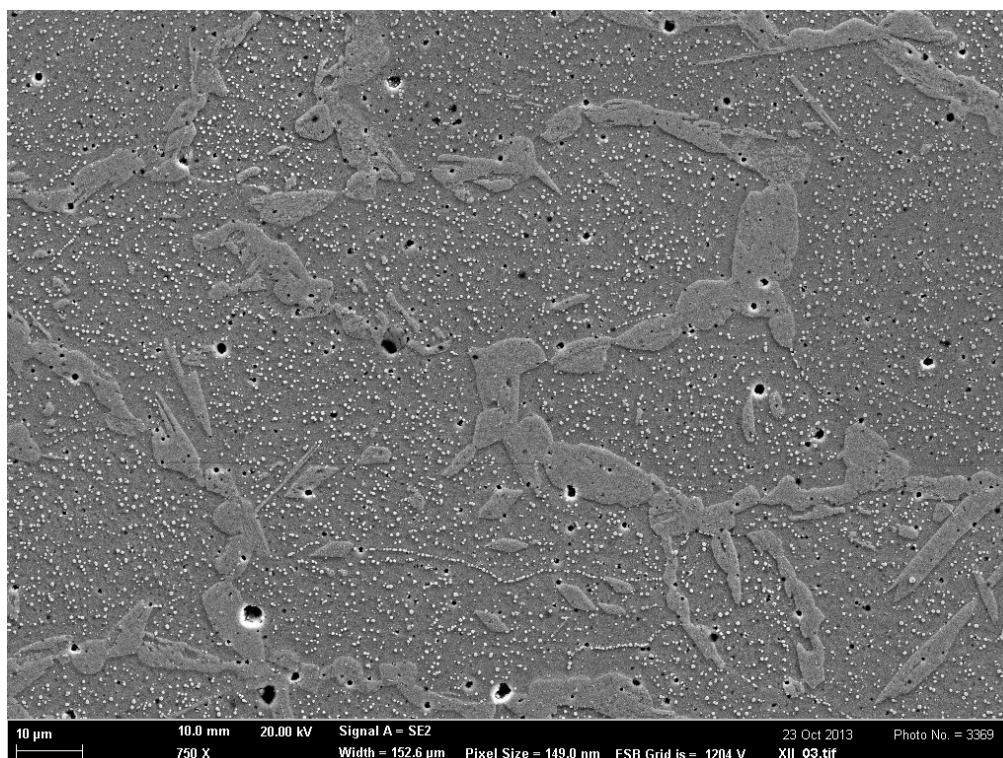
Fáze	Al	Cr	Fe	Mn	Mo	Ni	Si	Ti
Ferit	2,15	20,05	70,16	0,84	0,5	5,72	0,37	0,21
Austenit	0,73	16,77	72,35	-	0,39	9,33	0,43	-
Intermetalické fáze	0,76	34,17	55,52	0,93	2,87	4,31	1,1	0,34

**Tab. 8** Chemické složení fází ve svarovém kovu spoje MA 956/316Ti po žhání 750 °C/100 h (at. %)

Fáze	Al	Cr	Fe	Mn	Mo	Ni	Si	Ti
Austenit	1,32	16,40	71,69	1,16	0,39	8,38	0,37	0,30
Intermetalické fáze	0,5	32,13	57,77	1,03	3,11	4,01	1,07	0,37

#### Stav po žhání 750 °C/100 h

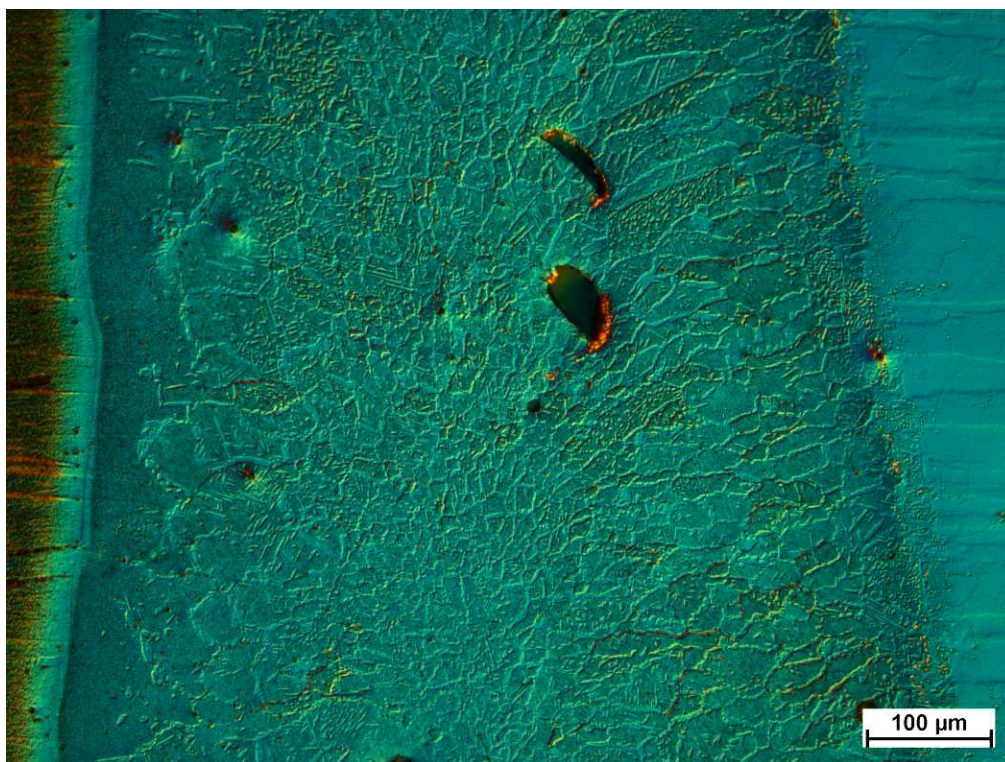
Oproti stavu po žhání při 650 °C byl ve struktuře svarového kovu pozorovatelný nárůst obsahu austenitu. Většina austenitu byla vyloučena v podobě síťoví, v blízkosti rozhraní s austenitickou ocelí se větší množství austenitu vyskytovalo také v podobě jehlic uvnitř zrn feritu (Obr. 37, Obr. 38).



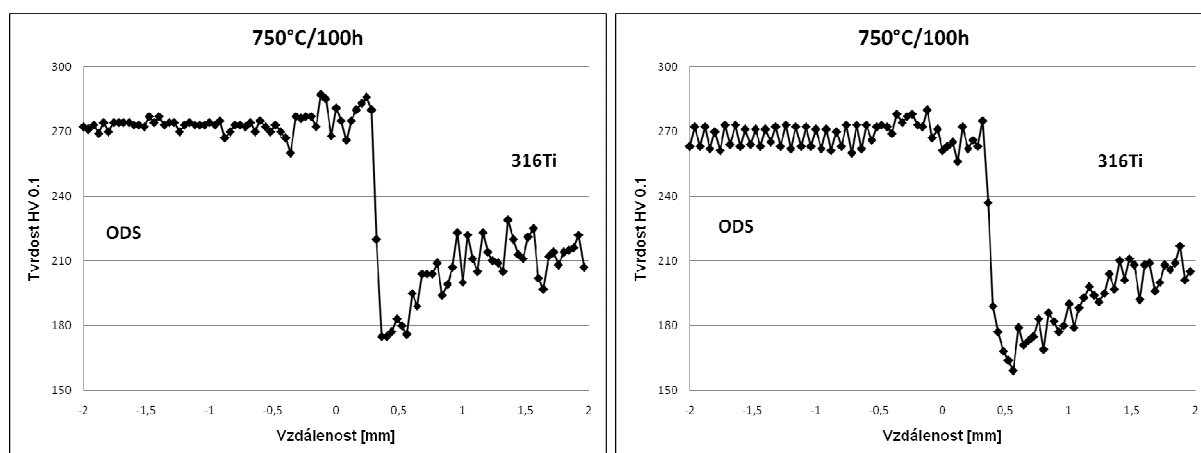
**Obr. 37** Mikrostruktura svarového kovu spoje MA 956/316Ti po žhání 750 °C/100 h



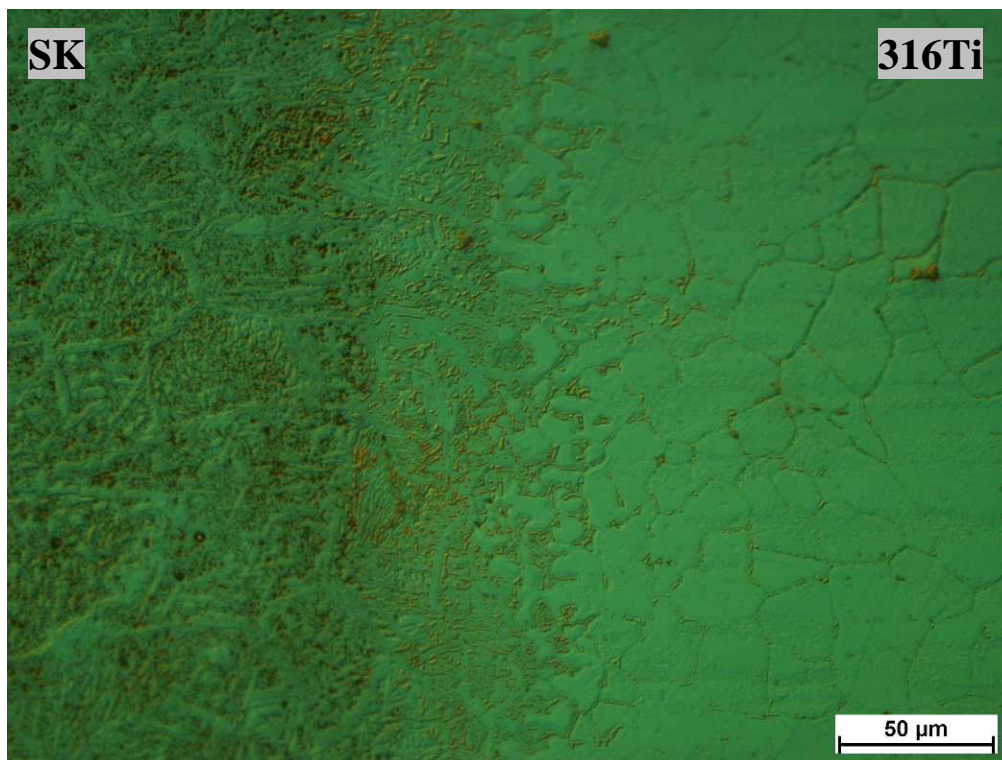
Výrazně se projevila strukturní nesouměrnost svarového kovu (Obr. 38). Hrubé ostrohranné částice intermetalických fází byly zcela rozpuštěny. Výrazný byl úbytek jemných precipitátů rozptýlených v matrici (Obr. 37). Za teploty 750 °C byly tyto precipitáty vyloučeny pouze ve feritu. Sít'oví intermetalických fází v HAZ na straně austenitické oceli bylo oproti nižším teplotám žíhání méně souvislé a celkově došlo k úbytku intermetalických fází v této oblasti (Obr. 40). Rozhraní svarového kovu a oceli MA 956 bylo zvýrazněno díky zřetelnému pruhu bez částic (Obr. 41). Průměrná hodnota tvrdosti svarového kovu odpovídala 260 – 280 HV 0,1, což je mírný nárůst oproti tvrdosti svarového kovu po žíhání při 650 °C.



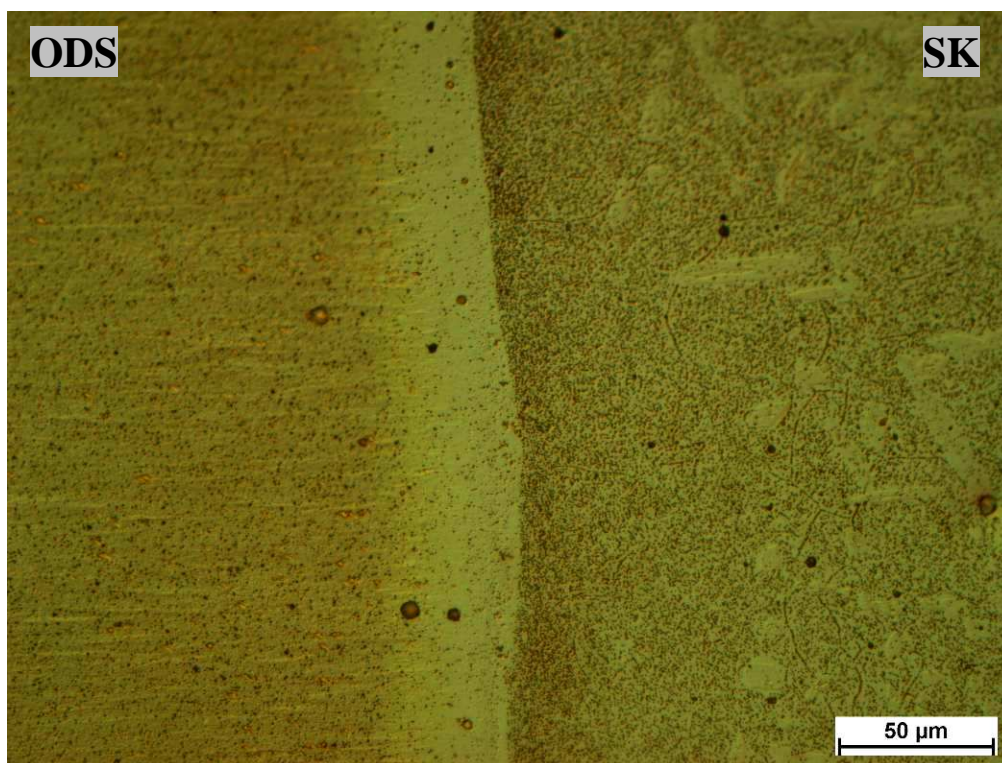
**Obr. 38** Nesymetrická distribuce velikosti zrn ve svarovém kovu spoje MA 956/316Ti



**Obr. 39** Průběh mikrotvrdosti přes svarový spoj MA 956/316Ti po žíhání 750 °C/100 h



**Obr. 40** Rozhraní oceli 316Ti a svarového kovu po žíhání 750 °C/100 h



**Obr. 41** Rozhraní oceli MA 956 a svarového kovu po žíhání 750 °C/100 h

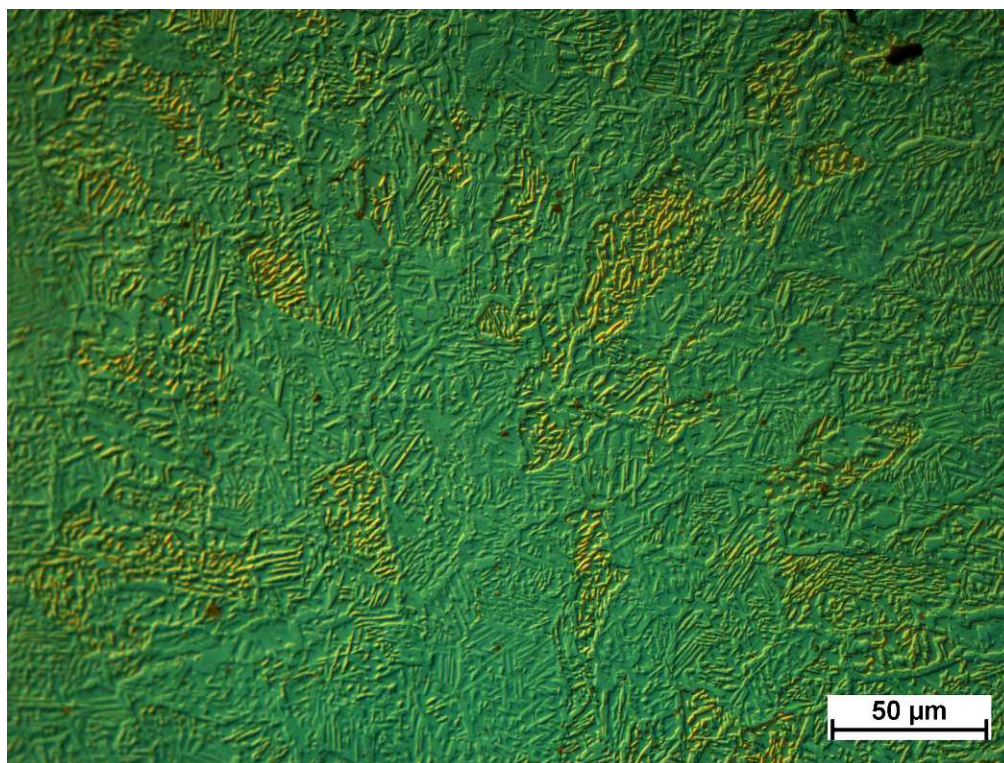
#### **Stav po žíhání 800 °C/50 h**

Za teploty 800 °C byla většina mikrostruktury svarového kovu tvořena austenitem vyloučeným jednak jako hrubé síťoví na hranicích původních feritických zrn, jednak

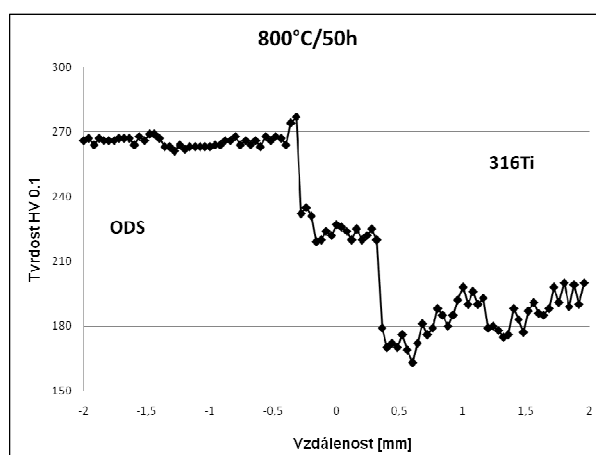


v podobě jehlic a desek uvnitř těchto zrn (Obr. 42). Částice minoritních fází nebyly pozorovány.

Tvrdość svarového kovu poklesla na hodnotu přibližně 225 HV 0,1. Tato hodnota tvrdosti svarového kovu leží mezi tvrdostmi obou základních materiálů, takže profil mikrotvrdości má schodovitý charakter (Obr. 43).

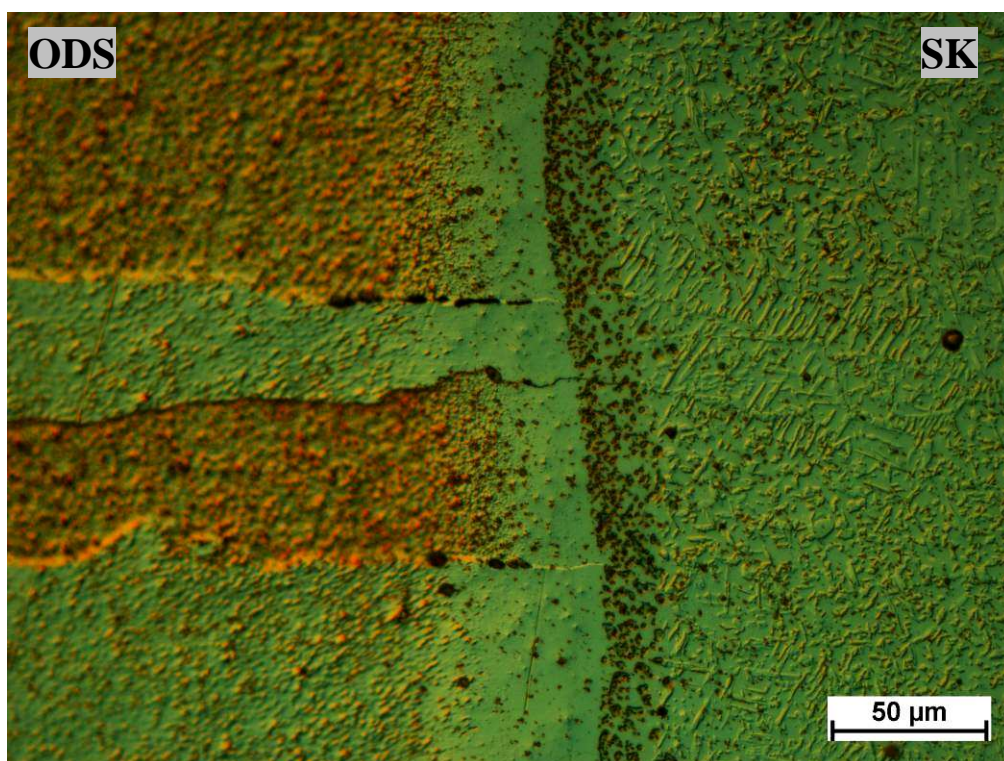


**Obr. 42** Mikrostruktura svarového kovu po žhání 800 °C/50 h

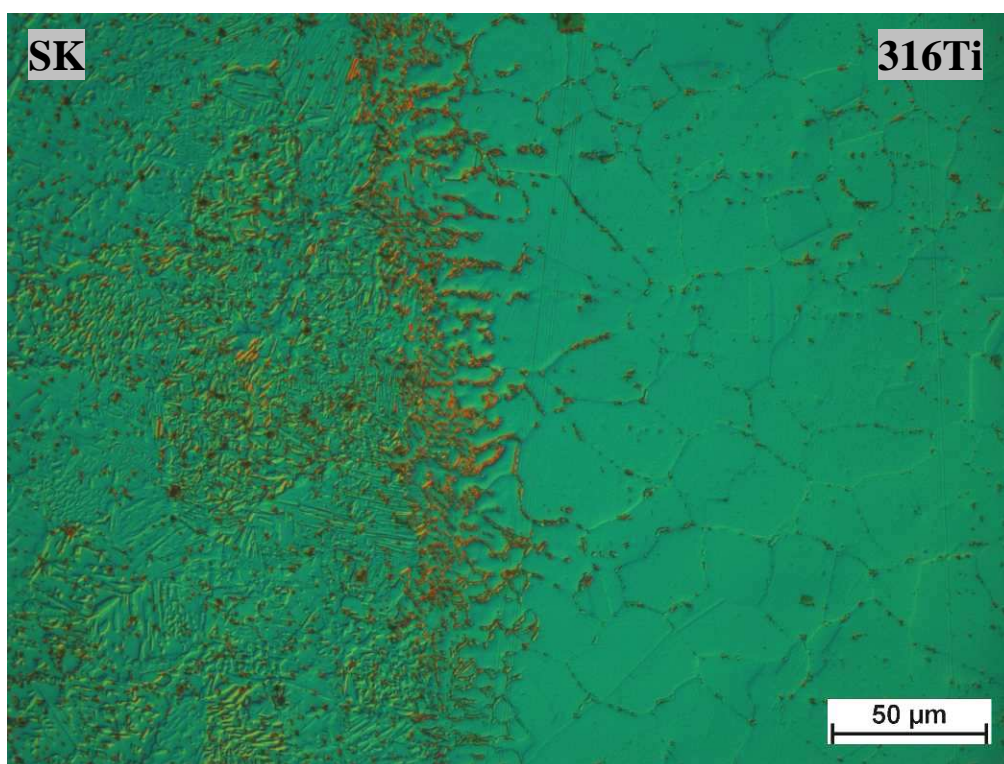


**Obr. 43** Průběh mikrotvrdości přes svarový spoj MA 956/316Ti po žhání 800 °C/50 h

Rozhraní svarového kovu a ODS oceli bylo silně zvýrazněno vznikem pruhu s vysokou hustotou částic vedle původního pruhu bez částic (Obr. 44). Na rozhraní oceli 316Ti a svarového kovu došlo k dalšímu úbytku intermetalických částic (Obr. 45).



**Obr. 44** Rozhraní oceli MA 956 a svarového kovu po žíhání 800 °C/50 h



**Obr. 45** Rozhraní oceli 316Ti a svarového kovu po žíhání 800 °C/50 h



## 5 Diskuze výsledků

### 5.1 Základní materiály

#### 5.1.1 P92

Podle údajů uvedených např. v pracích [3, 6, 60] jsou částice vyloučené na hranicích původních austenitických zrn pravděpodobně karbidy  $M_{23}C_6$  a Lavesova fáze. Částice vyloučené uvnitř zrn jsou pak karbonitridy MX a Lavesova fáze. Zvýšené množství částic v martenzitické matici za teploty 600 °C souvisí s vylučováním a rozpouštěním precipitátů minoritních fází v důsledku vyšší teploty. Za této teploty nastávají vhodné podmínky pro precipitaci Lavesovy fáze, jejíž obsah v matici z kinetických důvodů na počátku expozice nedosahuje rovnovážného množství [61]. To znamená, že tuhý roztok je mírně přesycen legujícími prvky, které tvoří Lavesovu fázi. Teplota 500 °C není dostatečná pro efektivní difúzi substitučních prvků, což zpomaluje případnou precipitaci Lavesovy fáze. Při teplotě 600 °C se díky urychlení difúze materiál více přibližuje rovnovážnému stavu, což se projevuje intenzivní precipitací Lavesovy fáze uvnitř a na hranicích původních austenitických zrn. Protože se však jedná o její wolframovou modifikaci s obecným vzorcem  $Fe_2W$  [3], zůstává tato relativně stabilně vyloučená v podobě drobných částic. Při vyšších teplotách již je rovnovážný obsah Lavesovy fáze výrazně nižší, takže dochází k jejímu opětovnému rozpouštění a to jak uvnitř zrn, tak na jejich hranicích. Tomu odpovídají také výsledky výpočtů pro studovaný rozsah teplot (Obr. 3). V souladu s literaturou [62] výsledky výpočtů ukazují na prakticky konstantní obsah karbidů  $M_{23}C_6$  a karbonitridů MX, zatímco Lavesova fáze s rostoucí teplotou postupně ubývá. Při teplotě 600 °C by v matici měla být asi 2% Lavesovy fáze, za teploty 750 °C by měla být zcela rozpuštěna. Díky tomu tedy lze tvrdit, že s teplotou ubývající částice jsou právě rozpouštějící se Lavesova fáze [60].

Nepřesnost výsledků výpočtů oproti skutečnému stavu materiálu je dána zejména faktem, že je počítán stav termodynamické rovnováhy. Ve skutečnosti je však ocel P92 ve stavu metastabilním. Tento stav je dán především martenzitickou maticí oceli P92. Výpočty však předpokládají matici feritickou, takže zejména při nižších teplotách je nutno brát výsledky s určitou rezervou. Další nepřesnosti vznikají díky zjednodušenému modelu karbonitridů MX. Tyto jsou modelovány jako jediná fáze pomocí kubické fáze FCC\_A1, ve skutečném materiálu se však může vyskytovat několik současně koexistujících modifikací o různém chemickém složení, stechiometrii či s hexagonální mřížkou, např. karbidy niobu současně s karbonitridy vanadu [63, 64]. Jistá drobná nepřesnost může být navíc způsobena zanedbáním obsahu nečistot v reálném materiálu.

### 5.1.2 316Ti

Málo výrazné změny mikrostruktury ukazují na dobrou úroveň strukturní stability oceli 316Ti. Rostoucí obsah precipitátů intermetalických fází s rostoucí teplotou souvisí s výchozím stavem oceli. Ocel byla dodána ve stavu po rozpouštěcím žhání, v průběhu vysokoteplotní expozice pak dochází k precipitaci Lavesovy a  $\sigma$ -fáze díky posunu materiálu blíže ke stavu rovnováhy. V průběhu přípravy metalografických vzorků docházelo k výraznějšímu vyleptávání oblastí hranic zrn i matrice v okolí precipitátů. To ukazuje mimo jiné také na ochuzování austenitické matrice v okolí precipitátů o substituční legující prvky. Díky precipitaci intermetalických fází je nahrazeno substituční zpevnění zpevněním precipitačním. Precipitační zpevnění v případě žárovevých ocelí je výrazně účinnější než zpevnění substituční, takže tvrdost zůstává zachována i přes hrubnutí částic. Při rozpouštění intermetalických fází za vyšších teplot, dochází opět k výměně zpevňujících mechanismů, takže tvrdost oceli 316Ti zůstává prakticky konstantní při všech studovaných expozičních teplotách bez ohledu na množství precipitátů.

Podle výpočtů by nad teplotou 600 °C měla hlavní minoritní fázi představovat Lavesova fáze, zatímco s rostoucí teplotou rychle ubývající  $\sigma$ -fáze by měla být nad 650 °C zcela rozpuštěna. Naměřené chemické složení vyskytujících se minoritních fází (Tab. 3) však odpovídá spíše  $\sigma$ -fázi [61], což nepřímo ukazuje na její převažující obsah na úkor Lavesovy fáze. Vylučování  $\sigma$ -fáze v podobě síťoví na hranicích zrn v průběhu žhání austenitických ocelí za teplot nad 650°C potvrzují publikované experimentální výsledky např. [65]. V tomto případě se uplatňuje nepřesnost daná tím, že ThermoCalc neuvažuje kinetiku fázových přeměn. Pro vylučování intermetalických fází je nezbytná difúze substitučních legujících prvků v železe, ta je však o několik řádů pomalejší než difúze intersticiálních prvků tvořících karbidy [66]. Takže pro dosažení rovnovážného stavu za určitých podmínek je nutný podstatně delší čas. Z toho důvodu lze v případě intermetalických fází zejména při modelování stavů za nižších teplot předpokládat horší shodu výpočtu s experimentálně zjištěnými hodnotami.

Výsledky výpočtů pro ocel 316Ti budou samozřejmě také vykazovat odchylky od skutečného stavu, neboť použitá databáze není nejvhodnější pro modelování austenitických ocelí. K přesnosti vypočtených výsledků pro tuto ocel pozitivním způsobem přispívá fakt, že ocel obsahuje relativně malý počet hlavních, na výsledné fázové složení výrazně působících legujících prvků, které jsou však obsaženy v relativně vysokých koncentracích. Tím je výrazně eliminován nejen vliv zanedbaného obsahu nečistot, ale také částečně vliv heterogenity reálného materiálu. Nepřesnost výpočtu opět vzniká v případě minoritních fází ( $\sigma$ -fáze a Laves). Výpočet předpokládá podobně jako u karbonitridů MX v oceli P92 pouze jedinou modifikaci. Jak ale ukazují experimentální měření, tak v případě intermetalických minoritních fází může vzniknout několik modifikací o různém chemickém složení [63]. V tomto případě se nepřesnost výpočtu oproti realitě projevila zpomaleným vylučováním Lavesovy fáze a zpomaleným rozpouštěním  $\sigma$ -fáze. V průběhu dlouhodobé vysokoteplotní expozice pak lze na základě výpočtů předpokládat strukturní změny v oceli 316Ti, která bude na počátku expozice v nerovnovážném stavu. Při provozní teplotě

převyšující 650 °C bude docházet k rozpouštění  $\sigma$ -fáze a k precipitaci Lavesovy fáze. Toto bude pozitivně působit na zachování dlouhodobé vysoké creepové pevnosti oceli 316Ti.

### 5.1.3 MA 956

V případě oceli MA 956 nebyl ve výpočtech uvažován obsah  $Y_2O_3$ , jednak proto, že dostupná databáze neobsahovala data pro yttrium a jednak proto, že tyto disperzní částice byly uvažovány jako stabilní fáze [67]. Literatura [64] uvádí maximální rozpustnost yttria ve feritu méně než 0,6 hm. %. Experimentální práce [68] ukazují, že v průběhu vysokoteplotní expozice ODS ocelí nad 1000°C dochází k částečnému rozpouštění částic  $Y_2O_3$  s následnou difúzí yttria v matici a jeho segregaci na rozhraní oxidů  $Al_2O_3$ . Pod touto teplotou je však obsah yttria rozpuštěného v matici zanedbatelný. Tento předpoklad potvrzuje zjištěná stabilita hodnot tvrdostí. Z hlediska chemického složení se jedná o jednoduchou soustavu, což se pozitivně projevuje na výsledné přesnosti výpočtů fázových rovnováh.

Z výsledků je zřejmá vysoká stabilita oceli MA 956 nejen z hlediska struktury, ale i z hlediska tvrdosti. Po PWHT i dlouhodobém žíhání sice došlo k mírnému poklesu tvrdosti základního materiálu oproti stavu nežíhanému (přibližně o 20-30 HV 0,1), podmínky žíhání však neměly vliv na velikost poklesu, neboť výsledná tvrdost základního materiálu byla v podstatě stejná po všech testovaných podmínkách žíhání.

Pokles tvrdosti základního materiálu může být způsobený rozpouštěním  $\sigma$ -fáze, která mohla vzniknout ve struktuře oceli MA 956 v průběhu výroby polotovaru v podobě jemně rozptýlených precipitátů. Za testovaných teplot žíhání a PWHT již není  $\sigma$ -fáze stabilní, takže došlo k jejímu rozpouštění, což se projevilo následným poklesem tvrdosti. Rychlým ochlazením vzorků pak bylo zabráněno opětovnému vyloučení  $\sigma$ -fáze. Disperzně zpevněná feritická matrice je jinak zcela stabilní, takže nedochází k jiným změnám mikrostruktury. Ohřev oceli nad teplotu rozpustnosti  $\sigma$ -fáze tedy vede k mírnému změkčení matrice, po rozpouštění  $\sigma$ -fáze už s rostoucí teplotou nedochází k žádným fázovým přeměnám, takže již nedochází ke změně mechanických vlastností.

Protože žádné jiné změny mikrostruktury nebyly pozorovány, lze považovat ocel MA 956 ve sledovaném rozsahu teplot za strukturně stabilní.

## 5.2 Svarové spoje

### 5.2.1 316Ti/P92

Úzký pruh martenzitu vzniklý v oceli P92 na svarovém rozhraní představuje typickou zónu ztavení svarového spoje, ve které došlo k promísení legujících prvků obou ocelí (Obr. 9). Na zónu ztavení navazující pruh feritu zase představuje u martenzitických svařovaných ocelí běžně se vyskytující hrubozrnnou oblast tvořenou  $\delta$ -feritem [69]. V tomto ohledu tedy v oceli P92 vznikla typická tepelně ovlivněná oblast, jaká vzniká u 9-12% Cr ocelí [10, 34]. K odstranění  $\delta$ -feritu za teploty 1050 °C došlo díky překrystalizaci feritu na austenit v průběhu homogenizace austenitu za této teploty.

Z měření profilů uhlíku je zřejmé, že v okolí svarového rozhraní dochází k redistribuci uhlíku. Za teploty 650 °C naměřený profil uhlíku (Obr. 12) nevykazuje předpokládaný průběh, který by měl odpovídat rozdílu termodynamických aktivit uhlíku mezi svařenými ocelmi. Podle tvaru profilu dochází k nauhličování obou ocelí současně. Tento tvar vzniká v důsledku různé mobility uhlíku ve feritu a v austenitu (při 650 °C  $D_C^a = 3,47 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $D_C^f = 4,73 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) [70]. Díky gradientu aktivity uhlíku probíhá jeho difúze směrem z feritické do austenitické oceli. V austenitu má však uhlík nižší mobilitu než ve feritu [7, 66], takže na fázovém rozhraní dochází ke zpomalení difúze a dočasně tak dochází ke zvýšení koncentrace uhlíku okolo fázového rozhraní na straně feritické oceli. V podstatě se jedná o nakupení difundujících atomů uhlíku v místě, kde dochází ke zpomalení jejich pohybu s následnou precipitací karbidů. V zóně ztavení je navíc zvýšena stabilita karbidických částic díky promíchání legujících prvků v této oblasti, zejména díky zvýšení obsahu Cr oproti základnímu materiálu P92, což napomáhá zpomalení difúze atomů uhlíku do přilehlé oblasti v austenitické oceli [66].

Za teploty 750 °C již vykazuje profil uhlíku očekávaný tvar. Dochází k oduhličování oceli P92 a nauhličování oceli 316Ti. Zde se výrazně uplatnila vyšší teplota. Oproti teplotě 650 °C celkově vzrostla mobilita uhlíku v obou ocelích, mírně vzrostl gradient termodynamické aktivity uhlíku a v neposlední řadě poklesla stabilita karbidů. S nárůstem teploty se snížil rovnovážný obsah karbidů ve struktuře oceli P92, to znamená, že došlo k jejich částečnému rozpuštění, čímž se dostal uhlík do tuhého roztoku a jeho difúze maticí byla méně zpomalována karbidickými reakcemi.

Naměřené profily mikrotvrdosti jsou v souladu s přerozdělením uhlíku a se změnami mikrostruktury v okolí svarového rozhraní. Mírný nárůst tvrdosti v oceli 316Ti odpovídá zvýšení koncentrace uhlíku a obsahu minoritních fází v okolí rozhraní. Výrazný pík tvrdosti vzniklý na rozhraní za teploty 750 °C souhlasí s pozorovaným zvýšeným množstvím částic okolo rozhraní. Obdobně, nárůst tvrdosti oceli P92 směrem k rozhraní za teploty 650 °C a její pokles za teploty 750 °C souhlasí s naměřeným profilem uhlíku za této teploty. Profil mikrotvrdosti měřený po žhánání na 1050 °C již ukazuje na výrazné oduhličení oceli P92. Což se projevilo poklesem tvrdosti vzniklého martenzitu směrem k rozhraní.



V průběhu vysokoteplotní expozice studovaného spoje 316Ti/P92 tedy dochází k určitému přerozdělování intersticiálních prvků v okolí svarového rozhraní. Míra přerozdělení je však nevýrazná a zejména při teplotách do 650 °C nedochází k výraznému ovlivnění mechanických vlastností studovaných ocelí. Důvodem je s největší pravděpodobností vysoká stabilita karbidů a nitridů ve struktuře studovaných ocelí a také celkově nízký obsah intersticiálních prvků v ocelích. Dostupnými metodami nebylo možno ověřit míru přerozdělení dusíku, lze však předpokládat obdobné chování jako v případě uhlíku.

Svarový spoj 316Ti/P92 se ukazuje jako aplikačně zajímavá a oproti očekáváním dostatečně stabilní kombinace dvou progresivních materiálů. Je však nutno brát v úvahu fakt, že výše uvedené výsledky byly získány z laboratorních svarových spojů. V případě reálného svarového spoje může mít výrazný vliv celková metalurgická kvalita svarového kovu a také případná volba vhodného přídavného materiálu, která se předpokládá v případě reálného svarového spoje např. na bázi 30Cr-30Ni, nebo Ni70CrNb. V reálném svarovém spoji budou méně vhodné podmínky pro redistribuci intersticiálních prvků v důsledku nižšího gradientu aktivity uhlíku. Při důsledné volbě vhodného přídavného materiálu např. na bázi chrom-niklové austenitické slitiny [35] nebude nutné použití difúzní bariéry, což je z technologického hlediska výhoda, a přitom bude možno tento svarový spoj považovat za dlouhodobě strukturně stabilní.

Maximální teplota použití heterogenního svarového spoje je limitována maximální teplotou použití méně stabilního z obou materiálů tvořících spoj. V případě studovaného spoje se jedná o ocel P92 s maximální teplotou použití asi do 650 °C [71]. Jak ukazují výsledky, za této teploty je okolí svarového spoje dostatečně strukturně stabilní a nedochází ani k významným změnám mechanických vlastností v této oblasti. Teplotu 650 °C lze tedy považovat za maximální teplotu bezpečného použití svarového spoje 316Ti/P92. V případě reálného svarového spoje je však nutno uvážit částečnou ztrátu creepových vlastností, způsobenou svařováním a vznikem výrazné HAZ v oceli P92 [72, 73], takže dlouhodobě bezpečná provozní teplota bude blízká teplotě 625 °C, což je v praxi maximální teplota použití oceli P92 [74, 75].

### 5.2.2 MA 956/316Ti

Při tuhnutí svarového kovu se zajímavým způsobem uplatnila heterogenní nukleace krystalů na straně oceli MA 956. Struktura této oceli je tvořena malým počtem podlouhlých feritických zrn. Tato zrna se při tuhnutí svarového kovu uplatnila jako krystalizační zárodky, na každém zrně se však uplatnil pouze jeden zárodek. Díky tomu oblast svarového kovu není fázově ani morfologicky souměrná, nýbrž jeho polovina navazující na austenitickou ocel obsahuje více austenitu než druhá polovina navazující na feritickou ocel. Polovina navazující na feritickou ocel obsahuje menší množství hranic zrn, takže zde prakticky chybí síťová austenitu vyloučené po hranicích feritických zrn. Přitom z hlediska chemického složení je svarový kov prakticky homogenní po celé šířce (Obr. 24).

HAZ oceli MA 956 zůstala stabilní jak z hlediska mikrotvrdosti, tak hlediska struktury. Kromě asi 20 μm široké zóny ztavení nebyly pozorovány změny oproti základnímu materiálu. Pokles tvrdosti je v souladu s pozorovanými změnami mikrostruktury v této oblasti. Strukturně odpovídá pruhu s nízkým obsahem disperzních částic v zóně ztavení. Mírný pokles tvrdosti základního materiálu je pravděpodobně způsoben částečným zotavením dislokační substruktury původně tvářeného materiálu.

Trhliny vzniklé v HAZ oceli ODS jdoucí po hranicích feritických zrn ukazují mj. na vysokou úroveň zbytkových napětí po svaření. Výskyt vysokých úrovní zbytkových napětí po svařování je typickým problémem svařování austenitických ocelí s ocelemi feritickými. Hlavní příčinou je velký rozdíl v teplotní roztažnosti svařovaných materiálů [76]. Ve studovaném případě pak u austenitické oceli došlo k relaxaci napětí díky vyšší plasticitě, zatímco ve svarovém kovu a ODS oceli vznikly trhliny. Orientace trhlín odpovídá anizotropii mechanických vlastností, která je daná jednosměrným tvářením polotovaru oceli MA 956.

Intermetalické fáze vyskytující se v oceli 316Ti a ve svarovém kovu, byly na základě literatury [77, 78], morfologie, analýz EDS a vypočteného rovnovážného složení fází identifikovány jako směs  $\sigma$ -fáze a Lavesovy fáze. Obsah Lavesovy fáze v této směsi je přibližně 7 – 10 %. Studovaný rozsah teplot žhání vzorků také odpovídá rozsahu teplot, ve kterém je vylučování  $\sigma$ -fáze běžně popisováno [79]. Výskyt  $\sigma$ -fáze ve svarovém kovu je zpravidla považován za nežádoucí zejména z důvodu ztráty jeho houževnatosti [77].

Výsledky výpočtů pro fázové složení svarového kovu jsou také v souladu se Schäfflerovým diagramem. V případě vypočteného chemického složení feritu a austenitu byla nalezena dobrá shoda s naměřenými hodnotami. Významná odchylka hodnoty měření oproti výpočtu byla zjištěna pouze v případě hliníku. Tato odchylka je však v souladu s vazbou hliníku na oxidy vzniklé v průběhu svařování.

Jednotlivé fáze jsou ve struktuře svarového kovu dobře rozlišitelné a identifikovatelné pomocí EDS mappingu (Obr. 34). Z mappingu je zřejmé, že většina ostrohranných částic je na chrom bohatá  $\sigma$ -fáze. Drobnější částice obsahující vyšší množství molybdenu a křemíku jsou Lavesova fáze. Je zřejmé, že tyto dvě fáze jsou částečně promíseny. V matici se dále

vyskytují drobné na hliník bohaté kulové částice. Pravděpodobně se jedná o oxidy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pocházející z ODS oceli, kde povrchová vrstva  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zajišťuje oxidační odolnost [54, 80].

Výrazné vytvrzení svarového kovu po svaření je pravděpodobně způsobeno vyloučením Lavesovy fáze a  $\sigma$ -fáze. Protože se s teplotou mění poměr mezi množstvím austenitu a feritu (obr. 23), je pravděpodobné, že při rychlém ochlazení svarového kovu došlo také k transformaci části austenitu na martenzit. Tato transformace mohla zvýšit úroveň vnitřních napětí v materiálu svarového kovu a podpořit tak vznik trhlin. Současně samozřejmě došlo ke zvýšení tvrdosti materiálu. Následným PWHT a dlouhodobým žháním pak došlo k rozpuštění intermetalických fází. Zařazení PWHT je však u tohoto spoje diskutabilní vzhledem k faktu, že ke vzniku trhlin došlo s největší pravděpodobností hned po svaření a následné dlouhodobé žhání (simulující provozní podmínky) má v podstatě stejný vliv na mikrostrukturu jako PWHT. Jako výhodnější se ukazuje použití předehřevu, případně dohřevu materiálů při svařování.

Za teploty  $750\text{ }^\circ\text{C}$  došlo k mírnému zvýšení tvrdosti svarového kovu oproti teplotě  $650\text{ }^\circ\text{C}$  i přes zřetelný úbytek vytvrzujících částic. To je způsobeno úplným rozpuštěním hrubých částic intermetalických fází. Tyto fáze jsou v podstatě tvořeny substitučními legujícími prvky (Cr, Mo, Si). Zejména molybden ve feritu a austenitu způsobuje významné substituční zpevnění. Částečným rozpuštěním Lavesovy fáze a  $\sigma$ -fáze se tedy zvýšilo substituční zpevnění feritu a austenitu, přitom zůstal zachován vysoký obsah jemných částic Lavesovy fáze v matici, takže došlo ke zvýšení tvrdosti svarového kovu. Pokles tvrdosti svarového kovu za teploty  $800\text{ }^\circ\text{C}$  je způsoben jednak zhrubnutím a rozpuštěním vytvrzujících částic, jednak zhrubnutím přítomného austenitu.

Měnicí se obsah austenitu v matici má také vliv na výsledné mechanické vlastnosti svarového kovu. Protože se tento vylučuje v podobě jemných jehlic uvnitř zrn feritu, v podstatě dochází ke zjemnění struktury, resp. zvětšení plochy hranic zrn a subzrn. Navíc v austenitu se zvyšuje rozpustnost legujících prvků, což má opět vliv na pokles množství minoritních fází. Za teploty  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , kdy majoritní fází představuje ferit, je austenit vyloučen v podobě drobných tenkých jehlic. Ve struktuře je dále vysoký obsah minoritních fází. Při teplotě  $750\text{ }^\circ\text{C}$  již převažuje austenit, díky vyšší rozpustnosti legujících prvků v austenitu jsou minoritní fáze zachovány pouze ve feritu, zatímco austenit je výrazně substitučně zpevněn atomy legujících prvků z rozpuštěných minoritních fází. Při vhodné distribuci velikosti austenitických zrn se výrazněji uplatní zpevnění hranicemi zrn a subzrn. Díky kombinaci výrazného substitučního zpevnění austenitu, při zachování precipitačního a disperzního zpevnění feritu a při vhodné velikosti austenitických jehlic pak dochází ke zvýšení tvrdosti. Při teplotě  $800\text{ }^\circ\text{C}$  již dochází k hrubnutí a rozpouštění zbylých minoritních částic ve feritu a k výraznému hrubnutí austenitu, což se projeví výrazným poklesem tvrdosti.

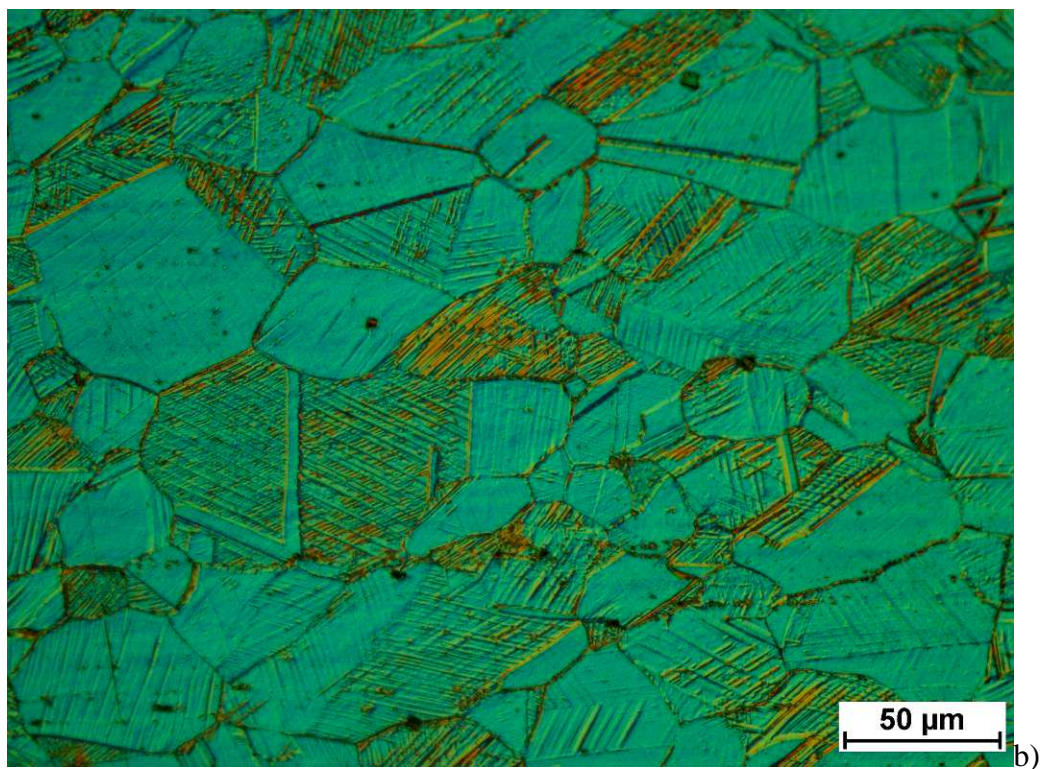
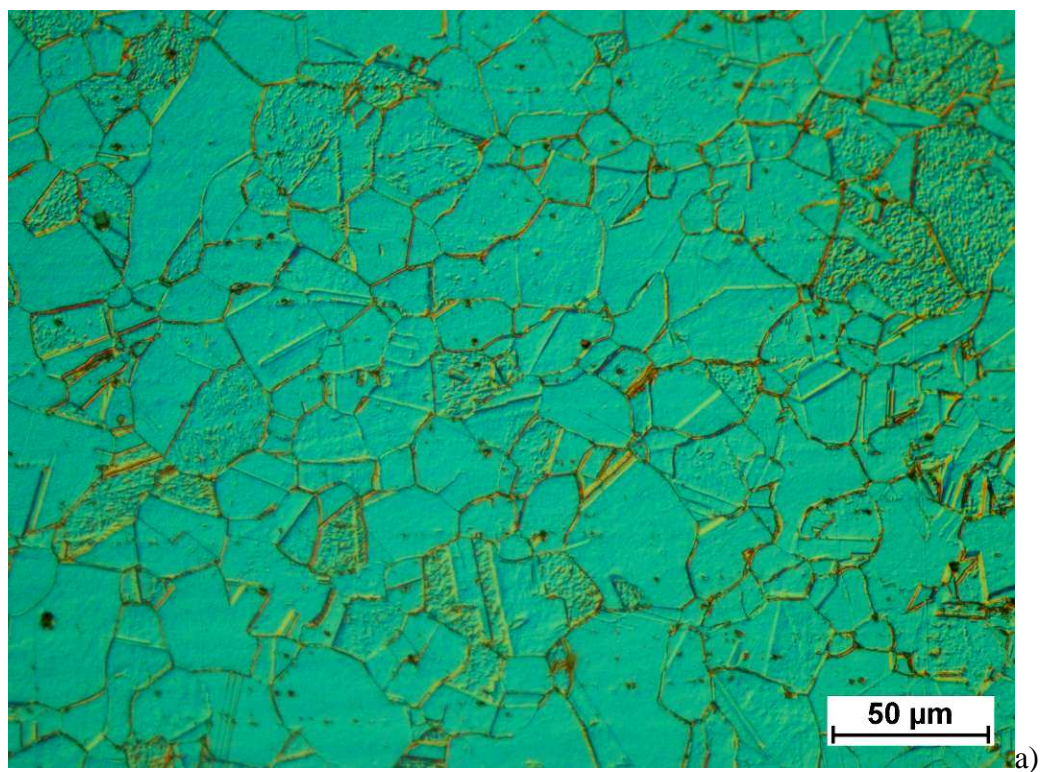
Jako zajímavé se ukazuje chování oxidů  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ve svarovém kovu. Tyto oxidy byly považovány za stabilní fázi. Je zřejmé, že během svařování studovaného spoje došlo k výraznému přerozdělení yttria a hliníku do taveniny za vzniku komplexních oxidů. To odpovídá hodnotám rozdělovacích koeficientů pro yttrium a hliník v železe, jejichž hodnoty

jsou přibližně 0,02 pro Y a 0,5 pro Al, což znamená výrazné přerozdělování směrem do taveniny. Hliník se původně vyskytuje v tuhém roztoku. Při roztavení svarového kovu je  $Y_2O_3$  částečně rozpuštěn a dochází k jeho hrubnutí, vzhledem k jeho teplotě tavení (2230 °C) však není zcela roztaven. V oblasti taveniny spolu  $Y_2O_3$  a hliník reagují, přičemž vzniká komplexní oxid. V průběhu chladnutí pak na rozhraní  $Y_2O_3$  precipituje  $Al_2O_3$ . Teplota tavení  $Al_2O_3$  je 2092 °C. Část kyslíku z oxidů pravděpodobně unikla v plynné podobě. Tomu nasvědčuje vznik velkého množství bublin různých velikostí ve svarovém kovu v souvislosti s relativně nízkým obsahem kyslíku v oxidech. Naměřený obsah kyslíku v oxidech však je zatížen značnou chybou měření. Zvýšený výskyt karbonitridů titanu v okolí oxidů ukazuje na stejný mechanismus jako u hliníku také u titanu.  $Ti(C,N)$  vzniká v oceli 316Ti jako primární fáze přímo z taveniny zhruba 300 °C nad teplotou krystalizace austenitu, takže je pravděpodobné, že při tuhnutí svarového kovu došlo k jeho heterogenní nukleaci na oxidech. Dále lze předpokládat, že nerovnoměrná distribuce částic TiN vzniklá při následném tuhnutí bude mít negativní dopad na celkovou pevnost svarového kovu. Z tohoto pohledu bude svarový kov silně nehomogenní jak z hlediska struktury, tak z hlediska mechanických vlastností. Negativní vliv na kvalitu svarového kovu mohl mít také nevhodně zvolený způsob svařování daný tvarem svařovaných vzorků. Nabízí se otázka, zda je možné zvýšit kvalitu svarového kovu a omezit míru odměšování pečlivou volbou parametrů svařování. Zde bude nutné získat další experimentální poznatky.

Výskyt husté sítě hrubých intermetalických fází v zóně ztavení na rozhraní svarového kovu a austenitické oceli je pravděpodobně způsoben promícháním legujících prvků v této oblasti, respektive mírným zvýšením obsahu Cr na rozhraní svarového kovu a austenitické oceli. Tím došlo v této oblasti ke zvýšení stability intermetalických fází do vyšších teplot a díky teplotě blízké teplotě rozpustnosti došlo k jejich rychlému zhrubnutí.

Pokles tvrdosti oceli 316Ti v její HAZ podle výsledků měření vznikl bezprostředně po svaření. Pokles odpovídá pozorovaným změnám mikrostruktury v této oblasti. V HAZ oceli 316Ti došlo po svaření k výrazné rekrystalizaci matrice za současného zjemnění austenitických zrn. Tato změna je způsobena výrazným tepelným ovlivněním austenitické oceli během svařování. Při teplotách nad 1200 °C dochází v oceli 316Ti k částečné překrystalizaci austenitu na ferit (Obr. 1). Protože překrystalizuje pouze část austenitu, tak po ochlazení a opětovné přeměně feritu na austenit dochází ke zjemnění zrna. V podstatě se jedná o pochod, který je analogický normalizačnímu žíhání. Austenitická zrna vzniklá překrystalizací feritu samozřejmě nebyla deformována, takže neobsahují hranice deformačních dvojčat. Současně díky působení vysoké teploty došlo k zotavení dvojčatových hranic v zrnech austenitu, která nepřekrystalizovala (Obr. 46) Tímto způsobem došlo k téměř úplnému odstranění deformačních dvojčat z austenitických zrn, čímž se eliminoval efekt deformačního zpevnění, který původně vzniknul při tváření polotovaru. Ztráta deformačního zpevnění byla natolik výrazná, že převážila vliv zjemnění zrna na zvýšení pevnosti. Ztráta dvojčatových hranic navíc znamenala ztrátu potenciálních nukleačních míst pro precipitaci rozpuštěných intermetalických fází, které pak během žíhání vzorků vyprecipitovaly přednostně na hranicích austenitických zrn. Takto vyloučené částice však byly hrubší a méně

početné oproti částicím vyloučeným na hranicích dvojčat uvnitř zrn, takže měly menší zpevňující účinek. Uvedené jevy se pak po svaření makroskopicky projevily v HAZ oceli 316Ti poklesem tvrdosti směrem ke svarovému kovu.



**Obr. 46** Různá morfologie austenitických zrn oceli 316Ti ve svarovém spoji MA 956/316 Ti:  
a) oblast HAZ, b) základní materiál

S ohledem na předpokládané použití svarového spoje MA 956/316Ti v oblasti vysokoteplotních aplikací a s uvažováním předpokládaného rozsahu provozních teplot, je nutné považovat tento svarový spoj za nestabilní. Ve sledovaném rozsahu teplot dochází k výrazným mikrostrukturním změnám matrice svarového kovu, který vzniká promícháním svařovaných materiálů. Díky jeho výslednému chemickému složení dochází mezi teplotami 600 – 800 °C k překrystalizaci asi 35% matrice svarového kovu. Protože se ve feritu a austenitu může uplatňovat rozdílný mechanismus creepové deformace [10], může při změnách teploty dojít ke změně mechanismu creepu a tím k výraznému zkrácení životnosti součásti při častém střídání teploty. Potenciál tohoto svarového spoje lze však využít v případě aplikací, u kterých nebude docházet k častým výrazným změnám teploty např. tlakové nádoby reaktoru s korozním prostředím.

Samostatnou kapitolu představuje volba vhodného způsobu a parametrů svařování. V případě svařování austenitických ocelí s nízkolegovanými martenzitickými/bainitickými ocelmi jsou publikovány dobré výsledky při svařování elektronovým svazkem [81]. V tomto případě se např. doporučuje mírné posunutí svazku směrem do austenitické oceli [82]. Svařování ODS ocelí elektronovým paprskem se při aktuálním nastavení parametrů ukazuje jako zcela nevhodné pro jejich svařování s austenitickými ocelmi. K degradaci vlastností v průběhu svařování může docházet také díky snadnějšímu vzniku plynných fází ve vakuu během roztavení svarového kovu. Může tak docházet k výraznějšímu odpařování legujících prvků, případně k úniku kyslíku tvořícího disperzní oxidické částice.



## 6 Závěr

Literární rozbor disertační práce obsahuje kritické zhodnocení současného stavu poznání v oblasti žárovevých ocelí a jejich svarových spojů. V první části jsou popsány možnosti zvyšování celkové vysokoteplotní odolnosti žárovevých ocelí a jejich svarových spojů. Jsou zde zahrnuty možné mechanismy zpevnění, stabilizace mikrostruktury a zvýšení korozní odolnosti pomocí legování. Pozornost je věnována často opomíjeným fyzikálním vlastnostem žárovevých ocelí jako teplotní roztažnosti a tepelné vodivosti a problému radiačního poškození. Dále je uvedeno rozdělení a charakteristika používaných žárovevých ocelí včetně moderních typů RAFM ocelí a disperzně zpevněných ODS ocelí vyvinutých pro jadernou energetiku. Heterogenní svarové spoje jsou diskutovány převážně z hlediska strukturní stability a redistribuce intersticiálních prvků, přičemž není opomenuto využití difúzních bariér. Literární rozbor uzavírá popis principu metody CALPHAD a jejího využití pro řešení strukturní stability heterogenních svarových spojů žárovevých ocelí.

Z provedené rešerše vyplývá aktuální potřeba studia strukturní stability heterogenních svarových spojů z důvodu neustále se vyvíjejících požadavků na výkon a bezpečnost vysokoteplotních zařízení v souvislosti s požadavky ekologickými a ekonomickými. Výpočtové modelování pomocí metody CALPHAD v kombinaci s kvalifikovaným odhadem a řízeným experimentem umožňuje získat komplexní pohled na strukturní stabilitu žárovevých ocelí a jejich svarových spojů a výrazně usnadňuje predikci chování materiálů v průběhu dlouhodobé vysokoteplotní expozice.

V disertační práci jsou diskutovány výsledky aplikace software ThermoCalc při studiu heterogenních svarových spojů žárovevých ocelí. Výsledky výpočtů byly experimentálně ověřovány na třech žárovevých ocelích a dvou typech heterogenních svarových spojů. Studované spoje byly P92/316Ti a MA 956/316Ti. Tyto byly podrobeny dlouhodobé vysokoteplotní expozici a následné fázové analýze. I přes určité odchylky výpočtu a experimentu byla konstatována dobrá shoda výpočtu s měřením.

Na základě získaných výsledků lze formulovat následující závěry:

- Studované žárovevné oceli vykazují očekávanou míru strukturní stability.
- Fázová analýza oceli P92 vykazuje dobrou shodu s vypočtenými výsledky. Odchylky jsou dány zejména silně nerovnovážným stavem martenzitické matrice a zjednodušeným modelem minoritních fází. Předpokládaná dostatečná strukturní stabilita do 650 °C byla potvrzena.
- Ocel 316Ti vykazuje dobrou shodu s výpočtem v případě chemického složení matrice a intermetalických fází, ale z hlediska fázového složení byla pozorována významná odchylka v teplotní stabilitě intermetalických fází. Zejména  $\sigma$ -fáze je stabilnější do výrazně vyšších teplot, než udává výpočet. Tato neshoda s výpočtem je dána kinetikou difúzního rozpouštění a vylučování

intermetalických fází. Ocel 316Ti i přes strukturní změny vykazuje v celém sledovaném teplotním rozsahu stálost mechanických vlastností.

- Vynikající strukturní stabilitu vykazuje ocel MA 956. Ve sledovaném rozsahu teplot neprodělala ocel žádné pozorovatelné změny mikrostruktury ani mechanických vlastností. Z hlediska modelování se jedná o jednoduchou soustavu, což se pozitivně projevuje na přesnosti výsledků, ve výpočtech však nebyly uvažovány disperzní částice  $Y_2O_3$ .
- Svarový spoj 316Ti/P92 je možno považovat za vhodně zvolenou strukturně stabilní kombinaci materiálů s potenciálem pro dlouhodobé použití za vysokých teplot. Očekávaná výrazná redistribuce intersticiálních prvků přes svarové rozhraní nebyla potvrzena. Výsledky ukazují, že tento svarový spoj je díky vysoké stabilitě karbidů a nitridů jen minimálně ovlivňován redistribucí intersticiálních prvků přes svarové rozhraní. Dochází sice k určitému přerozdělení uhlíku, ale jeho vliv na mechanické vlastnosti studovaného spoje je nevýrazný. Jeho použitelnost je limitována stabilitou oceli P92, takže za maximální provozní teplotu lze považovat teplotu 625 °C.
- V případě svarového kovu spoje MA 956/316Ti byla nalezena shoda měření a výpočtu u chemického složení fází, ale podobně jako v případě oceli 316Ti byla pozorována stabilita  $\sigma$ -fáze do výrazně vyšších teplot, než předpokládal výpočet. Svarový spoj MA 956/316Ti realizovaný elektronovým svazkem vykazuje ze strukturního hlediska nestabilní chování v oblasti svarového kovu. V případě změn teploty se bude výrazně měnit fázové složení matrice svarového kovu. Svarový kov je po svaření v nerovnovážném stavu a během vysokoteplotní expozice se předpokládá jeho přechod do stavu bližšího rovnováze, což se projeví rozpouštěním minoritních fází. Svarový kov je také po svaření elektronovým svazkem nehomogenní z hlediska distribuce fází a obsahuje velké množství vad. Navíc v HAZ oceli 316Ti dochází po svaření k významnému poklesu mechanických vlastností. Aktuálně použité parametry svařování se proto ukazují jako nevyhovující.



## Použitá literatura

- [1] Meetham, G. W. Van de Voorde, M. H. Materials for high temperature engineering applications, *Springer-Verlag*, Berlin Heidelberg, 2000, ISBN 3-540-66861-6
- [2] Viswanathan R, Bakker W. J. Materials for ultrasupercritical coal power plants – Boiler materials, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 10, 2001, 81
- [3] Hald, J. Microstructure and long-term creep properties of 9–12% Cr steels, *International Journal of Pressure Vessels and Piping* 85, 2008, 30–37
- [4] Sklenička, V. Kuchařová, K. Svoboda, M. Kloc, L. Buršík, J. Kroupa, A. Long-term creep behavior of 9–12%Cr power plant steels, *Materials Characterization*, 51, 2003, 35–48
- [5] Pokluda, J. Kroupa, F. Obdržálek, L. Mechanické vlastnosti a struktura pevných látek, *Vysoké učení technické v Brně*, Brno, 1994, ISBN 80-214-0575-9
- [6] Vodárek, V. Fyzikální metalurgie modifikovaných (9–12)%Cr ocelí, *VŠB – Technická Univerzita Ostrava*, Ostrava, 2003, ISBN 80-248-0329-1
- [7] Pilous, V. Stránský, K. Strukturní stálost návarů a svarových spojů v energetickém strojírenství, *Academia*, Praha, 1989, ISBN 80-200-0007-0
- [8] Danielsen, H.K. Hald, J. A thermodynamic model of the Z-phase Cr(V, Nb)N, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 31, 2007, 505–514
- [9] Ennis, P. J. Quadakkers, W. J. Implications of steam oxidation for the service life of high-strength martensitic steel components in high-temperature plant, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 84, 2007, 82–87
- [10] Abe, F. Kern, T.U. Viswanathan, R. Creep-resistant steels, *Woodhead publishing*, Cambridge, 2008, ISBN 978-1-84569-178-3
- [11] Zurek, J. Wessel, E. Niewolak, L. Schmitz, F. Kern, T. U. Singheiser, L. Quadakkers, W. J. Anomalous temperature dependence of oxidation kinetics during steam oxidation of ferritic steels in the temperature range 550–650 °C, *Corrosion Science*, 46, 2004, 2301–2317
- [12] Van den Bosch, J. Almazouzi, A. Compatibility of martensitic/austenitic steel welds with liquid lead bismuth eutectic environment, *Journal of Nuclear Materials*, 385, 2009, 504–509
- [13] Xiang, Z. D. Zeng, D. Zhu, C. Y. Wu, D. J. Datta, P. K. Degradation kinetics at 650 °C and lifetime prediction of Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>/Ni hybrid coating for protection against high temperature oxidation of creep resistant ferritic steels, *Corrosion Science*, 53, 2011, 3426–3434
- [14] Píšek, F. Jeníček, L. Ryš, P. Nauka o materiálu I, Nauka o kovech 2. svazek, *Academia*, Praha, 1968, 21-015-68

- [15] Hajko, V. Szabó, J. D. Základy fyziky, *VEDA*, Bratislava, 1980, 71-46-80
- [16] Kittel, C. Úvod do fyziky pevných látek, *Academia*, Praha, 1985, 21-103-85
- [17] Pluhař, J a kol. Nauka o materiálech, *SNTL/ALFA*, Praha 1989, 04-205-89
- [18] Pluhař, J. a kol. Fyzikální metalurgie a mezní stavy materiálu, *SNTL/ALFA*, Praha 1987, 04-411-87
- [19] Was, G. S. Fundamentals of Radiation Materials Science, *Springer-Verlag*, Berlin Heidelberg, 2007, ISBN 978-3-540-49471-3
- [20] Greenwood, L.R. Neutron interactions and atomic recoil spectra, *Journal of Nuclear Materials*, 216, 1994, 29–44
- [21] Hudson, J.A. Nelson, R.S. McElroy, R.J. The irradiation creep of nickel and AISI 321 stainless steel during 4 MeV proton bombardment, *Journal of Nuclear Materials*, 65, 1977, 279-294
- [22] Knežević, V. Balun, J. Sauthoff, G. Inden, G. Schneider, A. Design of martensitic/ferritic heat-resistant steels for application at 650°C with supporting thermodynamic modelling, *Materials Science and Engineering A* 477, 2008, 334–343
- [23] Hätestrand, M. Andren, H. O. Boron distribution in 9–12% chromium steels, *Materials Science and Engineering A* 270, 1999, 33–37
- [24] Klueh, R.L. Nelson, A.T. Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors, *Journal of Nuclear Materials*, 371, 2007, 37–52
- [25] Klueh, R.L. Reduced-activation steels: Future development for improved creep strength, *Journal of Nuclear Materials* 378, 2008, 159–166
- [26] Tamura, M. Hayakawa, H. Tanimura, M. Hishinuma, A. Kondo, T. Development of potential low activation ferritic and austenitic steels, *Journal of Nuclear Materials*, 141–143, 1986, 1067–1073
- [27] Tamura, M. Hayakawa, H. Yoshitake, A. Hishinuma, A. Kondo, T. Phase stability of reduced activation ferritic steel: 8%Cr-2%W-0.2%V-0.04%Ta-Fe, *Journal of Nuclear Materials*, 155–157, 1988, 620–625
- [28] Yamanouchi, N. Tamura, M. Hayakawa, H. Hishinuma, A. Kondo, T. Accumulation of engineering data for practical use of reduced activation ferritic steel: 8%Cr-2%W-0.2%V-0.04%Ta-Fe, *Journal of Nuclear Materials*, 191–194, 1992, 822–826
- [29] Ehrlich, K. Kelzenberg, S. Röhrig, H. D. Schäfer, L. Schirra, M. The development of ferritic-martensitic steels with reduced long-term activation, *Journal of Nuclear Materials*, 212–215, 1994, 678–683
- [30] van der Schaaf, B Gelles, D. S. Jitsukawa, S. Kimura, A. Klueh, R. L. Möslang, A. Odette G. R. Progress and critical issues of reduced activation ferritic/martensitic steel development, *Journal of Nuclear Materials*, 283–287, 2000, 52–59

- [31] Klueh, R. L. Bloom, E. E. The development of ferritic steels for fast induced-radioactivity decay for fusion reactor applications, *Nuclear Engineering and Design. Fusion*, 2, 1985, 383–389
- [32] Sasmal, B. Mechanism of the formation of  $M_{23}C_6$  plates around undissolved NbC particles in a stabilized austenitic stainless steel, *Journal of Materials Science* 32, 1997, 5439–5444
- [33] Williams, C. A. Marquis, E. A. Cerezo, A. Smith, G. D. W. Nanoscale characterisation of ODS–Eurofer 97 steel: An atom-probe tomography study, *Journal of Nuclear Materials*, 400, 2010, 37–45
- [34] Hrivňák, I. Zváranie a zvariteľnosť materiálov, *STU*, Bratislava, 2009, ISBN 978-80-227-3167-6
- [35] C.R. Das, A.K. Bhaduri, G. Srinivasan, V. Shankar, S. Mathew, Selection of filler wire for and effect of auto tempering on the mechanical properties of dissimilar metal joint between 403 and 304L(N) stainless steels, *Journal of Materials Processing Technology*, 209, 2009, 1428–1435
- [36] Saunders, N. Miodownik, A. P. CALPHAD Calculation of Phase Diagrams, *Pergamon*, 1998, ISBN 0-08-042129
- [37] Katnerr, U. R. The Thermodynamic Modeling of Multicomponent Phase Equilibria, *Journal of the minerals metals & materials society*, 49, 1997, 14–19
- [38] Lukas, H. L. Fries, S. G. Sundman, B. Computational thermodynamics The Calphad Method, *Cambridge*, New York, 2007, ISBN 978-0-521-86811-2
- [39] Janssens, K. G. F. Raabe, D. Kozeschnik, E. Miodownik, M. A. Nestler, B. Computational Materials Engineering An Introduction to Microstructure Evolution, *Elsevier Academic Press*, 2007, ISBN 978-0-12-369468-3
- [40] Hillert, M. Staffanson, L. I. The Regular Solution Model for Stoichiometric Phases and Ionic Melts, *Acta Chemica Scandinavica*, 24, 1970, 3618–3626
- [41] Sundman, B. Ågren, J. A regular solution model for phases with several components and sublattices, suitable for computer applications, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 42, 1981, 297–301
- [42] Sopoušek, J. Rovnovážné stavy v soustavách železo-uhlík-příměs za vysokých teplot, Disertační práce, Brno: ČSAV, Ústav fyzikální metalurgie, 1992. 47 s.
- [43] Sopoušek, J. Fázové rovnováhy a difúzí řízené procesy ve vybraných soustavách kovů a jejich slitin, *Masarykova univerzita v Brně, Přírodovědecká fakulta*, Brno, 2002
- [44] Houserová, J. Vřešťál, J. Šob, M. Phase diagram calculations in the Co–Mo and Fe–Mo systems using first-principles results for the sigma phase, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 29, 2005, 133–139

- [45] Redlich, O. Kister, A. T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions, *Industrial and Engineering Chemistry*, 40, 1948, 345
- [46] Hillert, M. Jarl, M. A model for alloying in ferromagnetic metals, *Calphad*, 2, 1978, 227–238
- [47] Guillermet, A. F. The Co-Fe-Ni-W-C Phase-diagram - A thermodynamic description and calculated sections for (Co-Fe-Ni) bonded cemented WC tools, *Zeitschrift für metallkunde*, 80, 1989, 83-94
- [48] Kkajihara, M. Hillert, M. Thermodynamic evaluation of the Cr-Ni-C system, *Metallurgical transactions A-Physical metallurgy and materials science*, 21, 1990, 2777–2787
- [49] Thermo-Calc User`s Guide, *Royal Institute of Technology*, Stockholm, 1998
- [50] DuPont, J. N. Microstructural evolution and high temperature failure of ferritic to austenitic dissimilar welds, *International Materials Reviews*, 57, 2012, 208-234
- [51] Isaac Samuel, E. Choudhary, B. K. Rao Palaparti, D. P. Mathew, M. D. Creep Deformation and Rupture Behaviour of P92 Steel at 923 K, *Procedia Engineering* 55, 2013, 64 – 69
- [52] Cinia, E. Desdoit, E. Villania, A. Besson, J. Modeling Creep Behaviour of Boiler Grade Steels – Application to Grade 92 Steel, *Procedia Engineering* 55, 2013, 735 – 741
- [53] Brnic, J. Turkalj, G. Canadija, M. Lanc, D. AISI 316Ti (1.4571) steel-Mechanical, creep and fracture properties versus temperature, *Journal of Constructional Steel Research*, 67, 2011, 1948–1952
- [54] Czyrska-Filemonowicz, A. Dubiel, B. Mechanically alloyed, ferritic oxide dispersion strengthened alloys: structure and properties, *Journal of Materials Processing Technology*, 64, 1997, 53-64
- [55] Sun, Z. Karppi, R. The application of electron beam welding for the joining of dissimilar metals: an overview, *Journal of Materials Processing Technology* 59, 1996, 257-267
- [56] Czyrska-Filemonowicz, A. Zielińska-Lipiec, A. Ennis, PJ. Modified 9% Cr steels for advanced power generation: microstructure and properties, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 19, 2006, 43-48
- [57] Cao, J. Gong, Y. Zhu, K. Yang, Z. G. Luo, X-M. Gu, F-M. Microstructure and mechanical properties of dissimilar materials joints between T92 martensitic and S304H austenitic steels, *Materials and Design* 32, 2011, 2763–2770

- [58] Alberta, S. K. Matsui, M. Watanabe, T. Hong, H. Kubo, K. Tabuchi M. Variation in the Type IV cracking behaviour of a high Cr steel weld with post weld heat treatment, *International Journal of Pressure Vessels and Piping* 80, 2003, 405-413
- [59] Vřešťál, J. Kroupa, A. Šob, M. Application of ab initio electronic structure calculations for prediction of phase equilibria in superaustenitic steels, *Computational Materials Science* 38, 2006, 298–302
- [60] Ennis, P.J. Zielińska-Lipiec, A. Czyrska-Filemonowicz, A. Influence of heat treatments on microstructural parameters and mechanical properties of P92 steel, *Materials Science and Technology*, 16, 2000, 1226–1233
- [61] Dimmler, G. Weinert, P. Kozeschnik, E. Cerjak, H. Quantification of the Laves phase in advanced 9–12% Cr steels using a standard SEM, *Materials Characterization*, 51, 2003, 341-352
- [62] Výrostková A. Homolová, V. Pecha, J. Svoboda, M. Phase evolution in P92 and E911 weld metals during ageing, *Materials Science and Engineering A* 480, 2008, 289–298
- [63] Chvátalová K. Výpočty celkové energie uspořádaných struktur v soustavách tranzitních kovů z prvních principů, *Brno: Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta*, 2007
- [64] Zhang, W. Liu, G. Han, K. The Fe-Y (Iron-Yttrium) system, *Journal of Phase Equilibria*, 13, 1992, 304 – 308
- [65] Sireesha, M. Shaju, Albert, K. Shankar, V. Sundaresan, S. A comparative evaluation of welding consumables for dissimilar welds between 316LN austenitic stainless steel and Alloy 800, *Journal of Nuclear Materials* 279, 2000, 65-76
- [66] Huang, M. L. Wang, L. Carbon migration in 5Cr-0.5Mo/21Cr-12Ni dissimilar metal welds, *Metallurgical and materials transactions A*, 29A, 1998, 3037-3046
- [67] Brodrick, J. Hepburn, D. J. Ackland, G. J. Mechanism for radiation damage resistance in yttrium oxide dispersion, *Journal of Nuclear Materials*, 445, 2014, 291-297
- [68] Versaci, R. A. Clemens, D. Quadakkers, W. Hussey, R. Distribution and transport of yttrium in alumina scales on iron-base ODS alloys, *Solid State Ionics* 59, 1993, 235-242
- [69] Chen, G. Zhang, Q. Liu, J. Wang, J. Yu, X. Hua, J. Bai, X. Zhang, T. Zhang, J. Tang, W. Microstructures and mechanical properties of T92/Super304H dissimilar steel weld joints after high-temperature ageing, *Materials and Design* 44, 2013, 469–475

- [70] Ptáček, L. a kol. *Nauka o materiálu I*, CERM, Brno, 2003, ISBN 80-7204-283-1
- [71] An, J. Jing, H. Xiao, G. Zhao, L. Xu, L. Analysis of the Creep Behavior of P92 Steel Welded Joint, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 20, 2011, 1474-1480
- [72] Kim, B. Lim, B. Local Creep Evaluation of P92 Steel Weldment By Small Punch Creep Test, *Acta Mechanica Solida Sinica*, 21, 2008
- [73] Hodis, Z. Difúze uhlíku a dusíku ve svarových spojích žáropevných feritických ocelí, *Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství*, 2009
- [74] Lim, B. Jeong, C. Keum, Y. Effect of temperature on fatigue crack growth in P92 steel, *Metals and Materials International*, 9, 2003, 543-547
- [75] Mandziej, S. Vyrostkova, A. Chovet, C. Microstructure and Creep Rupture of P92-grade weld metal, *Welding in the World*, 55, 2011, 37-51
- [76] Sireesha, M. Albert, K. Sundaresan, S. Influence of High-Temperature Exposure on the Microstructure and Mechanical Properties of Dissimilar Metal Welds between Modified 9Cr-1Mo Steel and Alloy 800, *Metallurgical and materials transactions A*, 36A, 2005, 1495
- [77] Pardo, A. Merino, M. C. Coy, A. E. Viejo, F. Carboneras, M. Arrabal, R. Influence of Ti, C and N concentration on the intergranular corrosion behaviour of AISI 316Ti and 321 stainless steels, *Acta Materialia* 55, 2007, 2239–2251
- [78] Tsukamoto, S. Harada, H. Bhadeshia, H. Metastable phase solidification in electron beam welding of dissimilar stainless steels, *Materials Science and Engineering*, A178, 1994, 189-194
- [79] Sopoušek, J. Kruml, T. Sigma-phase equilibria and nucleation in Fe-Cr-Ni alloys at high temperature, *Scripta Materialia*, 35, 1996, 689-693
- [80] Türker, M. The long-term oxidation behaviour of ferritic ODS alloys at 1100-1200°C in air and nitrogen-2% oxygen, *Corrosion Science* 41, 1999, 1921-1935
- [81] Arivazhagan, N. Singh, S. Prakash, S. Reddy G. M. Investigation on AISI 304 austenitic stainless steel to AISI 4140 low alloy steel dissimilar joints by gas tungsten arc, electron beam and friction welding, *Materials and Design* 32, 2011, 3036–3050
- [82] Serizawa, H. Mori, D. Shiraib, Y. Ogiwarab, H. Mori, H. Weldability of dissimilar joint between F82H and SUS316L under fiber laser welding, *Fusion engineering and design* 88, 2013, 2466-2470

## Publikace autora k tématu disertace

- [1] Šohaj, P. Jan, V. Local Changes of Microhardness in Dissimilar Weld Joints after High Temperature Exposure, *Key Engineering Materials*, 586, 2014, 249-252
- [2] Havlík, P. Šohaj, P. Electron Beam Welds of Austenitic Stainless Steels and ODS steels, *METAL 2013 Conference proceedings*, 2013, ISBN: 978-80-87294-39- 0
- [3] Šohaj, P. Lokální změny mikrostruktury a mechanických vlastností heterogenních svarových spojů, *Víceúrovňový design pokrokových materiálů 2012 sborník doktorské konference*, Brno, 2012, 101-106, ISBN: 978-80-87434-06- 2.
- [4] Šohaj, P. Výpočtové modelování a hodnocení struktury heterogenních svarových spojů, *Víceúrovňový design pokrokových materiálů 2011 sborník doktorské konference*, 2011, 223-230, ISBN: 978-80-87434-04-8
- [5] Šohaj, P. Foret, R. Microstructural stability of 316Ti/P92 and 17242/ P91 weld joints, *METAL 2011: 20th anniversary international conference on metallurgy and materials*. Ostrava: TANGER LTD, 2011, 450-455, ISBN: 978-80-87294-24-6
- [6] Šohaj, P. Evaluation of microstructural stability of dissimilar weld joints, *Materiálové inžinierstvo*, 18, 2011, 129-133. ISSN: 1335- 0803
- [7] Šohaj, P. Jan, V. Dvořáček, O. Evaluation of microstructural stability of creep-resistant steels weld joints on the basis of a computational modeling, *METAL 2010: 19th international metallurgical and materials conference*, 2010, Ostrava: TANGER LTD, 2010, 403-408, ISBN: 978-80-87294-17-8
- [8] Šohaj, P. Změny mikrostruktury žárovevých ocelí a jejich svarových spojů, *Víceúrovňový design pokrokových materiálů 2010 sborník doktorské konference*, Brno, 2010, 93-98. ISBN: 978-80-87434-02-4
- [9] Šohaj, P. Strukturní stabilita svarového spoje P22/ P91. *Zeszyty naukowe politechniki Opolskiej seria Mechanika*, 95, 2009, 193-196, ISSN: 1429- 6055

## Seznam použitých zkratk a symbolů

Zkratka	Název
AW	stav po svaření (As Welded)
BCC	kubická prostorově centrovaná mřížka (Body Centred Cubic)
CDZ	pásmo oduhličení (Carbon Depleted Zone)
CEZ	pásmo nauhličení (Carbon Enriched Zone)
CT	výpočtová termodynamika (Computational Thermodynamics)
EBW	svařování elektronovým paprskem (Electron Beam Welding)
EDS	energieově disperzní rentgenová spektroskopie (Energy Dispersive Spectroscopy)
FCC	kubická plošně centrovaná mřížka (Face Centred Cubic)
HAZ	tepelně ovlivněná oblast (Heat Affected Zone)
PKA	atom zasažený neutronem (Primary Knock-on Atom)
ODS	zpevnění disperzí oxidů (Oxide Dispersion Strengthened)
PWHT	tepelné zpracování svarového spoje po svaření (Post Weld Heat Treatment)
RAFM	ocel se sníženým aktivačním průřezem (Reduced Activation Feritic/Martensitic)
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie (Scanning Electron Microscopy)
SK	svarový kov
SSC	korozní praskání pod napětím (Stress Corrosion Cracking)
USC	ultra-super kritické parametry páry (Ultra-Super Critical)
WDS	vlnově disperzní rentgenová spektroskopie (Wavelength Dispersive Spectroscopy)